

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

CONTRIBUTION A LA THERMODYNAMIQUE DE L'AZÉOTROPIE

Par I. PRIGOGINE.

Bruxelles. Centre de Recherches « La Chimie mathématique ».

Sommaire. — L'auteur étudie les liens qui existent entre les *coefficients d'activité* et les phénomènes d'azéotropie. Il montre d'abord qu'il est facile de calculer la valeur des coefficients d'activité pour un état azéotrope et qu'inversement connaissant les lois auxquelles obéissent les coefficients d'activité du système, on peut prévoir la présence d'un état azéotrope et calculer sa position.

L'auteur étudie tout particulièrement le cas simple où les coefficients d'activité obéissent aux lois des *solutions strictement régulières*. On obtient ainsi une série de formules remarquables. En particulier on obtient une relation simple entre le titre et la température azéotropiques (à pression donnée) et de même entre le titre et la pression azéotropiques (à température donnée). De même, la ligne équititre prend une forme analytique simple. Il en est de même de la condition nécessaire et suffisante pour qu'un tel système, présente un état azéotrope.

L'application de la théorie des solutions strictement régulières présente un intérêt qui dépasse celui des cas relativement rares où elle s'applique quantitativement, en nous donnant une *description qualitative très détaillée* des facteurs qui influent sur ce phénomène.

Ainsi, on est conduit à donner l'interprétation théorique des règles empiriques formulées par Bakhuis Roozeboom et par Maurice Lecat.

1. Loi de distribution de Nernst et les états équititres d'équilibre. — On sait que l'on a dans un système à équilibre véritable formé de deux phases et de deux constituants [1], [2]

$$\frac{N_1'' f_1''}{N_1' f_1'} = K_1(p, T), \quad \frac{N_2'' f_2''}{N_2' f_2'} = K_2(p, T), \quad (1)$$

où la lettre N désigne toujours un titre, f un coefficient d'activité et K un coefficient de distribution de Nernst.

Les coefficients d'activité dépendent en général non seulement de la pression p et de la température T , mais encore de la composition des phases. Nous écrirons donc

$$f_j = f_j'(p, T, N_2), \quad f_j'' = f_j''(p, T, N_2), \quad \text{avec } j=1, 2. \quad (2)$$

Considérons les états équititres. On aura alors grâce à (1) en notant N_2 la valeur commune de N_2' et de N_2''

$$\frac{f_1''(p, T, N_2)}{f_1'(p, T, N_2)} = K_1(p, T), \quad \frac{f_2''(p, T, N_2)}{f_2'(p, T, N_2)} = K_2(p, T). \quad (3)$$

Considérons d'abord une pression $p = p_0$ fixe, les relations (3) deviennent alors deux équations à deux inconnues T et N_2 . Si elles admettent une

solution, nous pourrions calculer, à la pression p_0 considérée la température azéotrope et le titre azéotrope pour lesquels le système est équititre.

Dans le cas d'un système *idéal* ou $f_1' = f_1'' = f_2' = f_2'' = 1$ les relations (3) se réduisent à

$$1 = K_1(p_0, T), \quad 1 = K_2(p_0, T). \quad (4)$$

Ces deux équations à une seule inconnue sont en général incompatibles.

Remplaçons maintenant les coefficients de distribution K_1 et K_2 par leurs valeurs explicites. On sait que [1], [2]

$$\log K_j(p_0, T) = \int_{T_{j_0}}^T \frac{L_j}{RT^2} \delta T \quad (j=1, 2), \quad (5)$$

où T_{j_0} est la température de coexistence entre les deux phases prime et seconde à la pression p_0 considérée, si ces deux phases étaient formées du constituant j seulement; T_{j_0} sera donc par exemple la température de fusion du constituant j pur si la phase prime est solide et la phase seconde liquide. L_j est la chaleur latente de passage correspondante.

En considérant les chaleurs latentes comme en

première approximation indépendantes de la température, (3) et (5) nous donnent

$$\log \frac{f_j'}{f_j''} = \frac{L_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{j0}} \right) \quad (j=1, 2). \quad (6)$$

Ainsi, dans le cas du mélange alcool éthylique-tétrachlorure de carbone qui forme un azéotrope à 65°,08 C. ($p_0 = 1$ atm), les formules (6) nous donnent, en assimilant la phase gazeuse à un mélange de gaz parfaits ($f_1'' = f_2'' = 1$),

$$\log f_1' \simeq 0,50 \quad (\text{alcool}), \quad \log f_2' \simeq 0,35 \quad (\text{tétrachlorure}).$$

2. Solutions strictement régulières. — Nous venons de voir comment il est possible de calculer la valeur des coefficients d'activité dans un état équititre. Inversement, il est possible de prévoir, grâce aux relations (3) ou (6), la présence d'un état équititre et d'en calculer la position lorsque l'on connaît les lois auxquelles obéissent les coefficients d'activité du système étudié.

Nous allons effectuer ces calculs dans le cas particulièrement simple des *solutions strictement régulières* [3], [4] pour lesquelles on a

$$\left. \begin{aligned} RT \log f_1' &= \alpha' (N_2')^2, & RT \log f_1'' &= \alpha'' (N_2'')^2, \\ RT \log f_2' &= \alpha' (1 - N_2')^2, & RT \log f_2'' &= \alpha'' (1 - N_2'')^2, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

où α' et α'' désignent des constantes qui ne dépendent que de la nature des substances mises en présence.

Grâce à (7), les formules (6) nous donnent

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha' - \alpha''}{RT} N_2^2 &= \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{10}} \right), \\ \frac{\alpha' - \alpha''}{RT} (1 - N_2)^2 &= \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{20}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

En divisant membre à membre ces relations (8) on a

$$\frac{N_2^2}{(1 - N_2)^2} = \frac{\frac{L_1}{T_{10}} \frac{T_{10} - T}{T}}{\frac{L_2}{T_{20}} \frac{T_{20} - T}{T}}. \quad (9)$$

Tel est le lien entre le titre et la température azéotropiques lorsque le système est formé de deux phases strictement régulières (dont l'une peut être une phase idéale).

$\frac{L_1}{T_{10}}$ et $\frac{L_2}{T_{20}}$ ne sont autres que les entropies de changement de phase des constituants 1, 2 purs. Désignons-les respectivement par s_1^0 et s_2^0 . D'où

$$\frac{N_2}{1 - N_2} = \sqrt{\frac{s_1^0}{s_2^0} \frac{T_{10} - T}{T_{20} - T}}. \quad (10)$$

Remarquons que l'on obtient, en éliminant N_2 entre les relations (8),

$$(\alpha' - \alpha'')^2 - 2(\alpha' - \alpha'') [L_1 + L_2 - T(s_1^0 + s_2^0)] + [L_2 - L_1 + T(s_1^0 - s_2^0)]^2 = 0. \quad (11)$$

Cette relation nous permet de calculer $\alpha' - \alpha''$ lorsque la température azéotropique est connue. On tire de (11)

$$\alpha' - \alpha'' = L_1 + L_2 - T(s_1^0 + s_2^0) + 2\sqrt{s_1^0 s_2^0 (T_{10} T_{20} - T T_{10} - T T_{20} + T^2)} \quad (12)$$

où nous n'avons retenu que la détermination positive du radical (1).

EXEMPLE : ALLIAGES MÉTALLIQUES [5]. — Appliquons les formules précédentes aux séries continues de cristaux mixtes avec azéotrope présentés par certains alliages métalliques. La phase prime sera ici une phase solide formée de cristaux mixtes et la phase seconde une phase liquide formée d'une solution des deux métaux.

Les entropies de fusion des constituants métalliques appartenant à une même famille chimique étant sensiblement égales, on peut écrire (10) sous la forme approchée

$$\frac{N_2}{1 - N_2} = \sqrt{\frac{T_{10} - T}{T_{20} - T}}. \quad (13)$$

Dans la figure 1 nous avons porté en ordonnée les valeurs du second membre de (13) et en abscisse les valeurs expérimentales du rapport des titres azéotropiques, l'ordre des constituants étant choisi de manière à ce que ce rapport soit inférieur à l'unité.

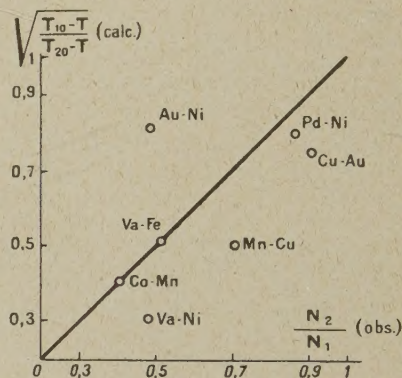


Fig. 1.

L'accord est bon pour les systèmes Co-Mn; Va-Fe; Pd-Ni; moins bon pour Cu-Au et mauvais pour Au-Ni; Va-Ni et Mn-Cu pour lesquels une des phases au moins ne peut donc être considérée comme une solution régulière.

Grâce à (12) nous avons calculé la différence $\alpha' - \alpha''$ pour les systèmes Cu-Au et Co-Mn. On trouve

$$\begin{aligned} \text{Cu} - \text{Au} & \quad \alpha' - \alpha'' = 1275 \text{ cal/mol}, \\ \text{Co} - \text{Mn} & \quad \alpha' - \alpha'' = 1070 \text{ cal/mol}. \end{aligned}$$

Le fait que ces deux valeurs sont positives montrent que les écarts à l'idéalité sont plus grands à l'état solide qu'à l'état liquide.

(1) On vérifierait aisément que seule cette détermination possède un sens physique. Pour cela considérons le cas simple où $L_1 = L_2 = L$ et $T_{10} = T_{20} = T_0$. Le titre azéotropique de ce système symétrique sera nécessairement $N_2 = \frac{1}{2}$.

Effectivement (12) nous donne dans ce cas $\alpha' - \alpha'' = 4 \left(L - T \frac{L}{T} \right)$. Cette valeur, portée dans (8), nous donne bien le titre azéotropique prévu.

4. **Systèmes solution-vapeur.** — Dans ce cas on a souvent avantage à considérer une température T_0 fixe au lieu de considérer une pression p_0 fixe comme précédemment. Les coefficients de distribution s'écrivent alors [1], [2]

$$\log K_j(p, T_0) = -\frac{1}{RT_0} \int_{p_{j0}}^p (v_j'' - v_j') \delta p \quad (j=1, 2), \quad (14)$$

où v_j'' désigne le volume spécifique molaire du constituant j dans la phase seconde et où p_{j0} est la pression de coexistence entre les deux phases prime et seconde à la température T_0 considérée si ces deux phases étaient formées du constituant 1 seulement.

En négligeant le volume spécifique molaire relatif à la phase liquide (phase prime) et en assimilant la phase gazeuse (phase seconde) à un mélange de gaz parfaits, (14) nous donne

$$K_j(p, T_0) = \frac{p_{j0}}{p} \quad (j=1, 2). \quad (15)$$

La loi de distribution (3) devient alors, en nous rappelant que la phase seconde est ici idéale,

$$f_1'(p, N_2, T_0) = \frac{p}{p_{10}}, \quad f_2'(p, N_2, T_0) = \frac{p}{p_{20}}, \quad (16)$$

d'où aussi pour le rapport des coefficients d'activité à l'état équititre

$$\frac{f_1'}{f_2'} = \frac{p_{20}}{p_{10}}. \quad (17)$$

Considérons ainsi le système hexane- n et iodeure d'éthyle [6] à 60° C. Ce système forme un azéotrope. On a ici

$$\begin{aligned} p_{10} &= 575 \text{ mm Hg (hexane)}, \\ p_{20} &= 510 \text{ mm Hg (iodure d'éthyle)}, \\ p &= 640 \text{ mm.} \end{aligned}$$

D'où, grâce à (16) et (17),

$$\frac{f_1'}{f_2'} = \frac{510}{575} \simeq 0,89$$

et $f_1' = \frac{640}{575} \simeq 1,11$ (hexane),

$$f_2' = \frac{640}{510} \simeq 1,25 \text{ (iodure d'éthyle).}$$

Appliquons à ces systèmes la loi d'activité (7), en observant toutefois qu'ici on a par hypothèse (phase gazeuse mélange de gaz parfaits)

$$\alpha'' = 0, \quad (18)$$

Grâce à (7), (16) et (18), on aura [cf. (8)]

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha}{RT_0} N_1^2 &= \log \frac{p}{p_{10}}, \\ \frac{\alpha}{RT_0} (1 - N_1)^2 &= \log \frac{p}{p_{20}} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

d'où aussi [cf. (9)]

$$\frac{N_1^2}{(1 - N_1)^2} = \frac{\log \frac{p}{p_{10}}}{\log \frac{p}{p_{20}}}. \quad (20)$$

Ainsi, dans le cas considéré plus haut du système hexane- n et iodeure d'éthyle, (20) donne 0,41 comme valeur du titre azéotropique N_1 en bon accord avec la valeur expérimentale qui est 0,39.

Nous pouvons d'autre part étudier l'applicabilité de la théorie des solutions strictement régulières en vérifiant la formule (9).

Ainsi, considérons neuf systèmes azéotropiques formés par l'acétone plus un autre composé organique [7]. Les entropies de vaporisation de ces différents composés étant égales en première approximation, nous utiliserons la forme approchée (13).

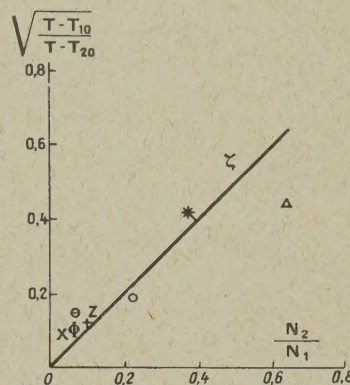


Fig. 2. — Acétone avec : chlorure d'isobutyle O; iodeure d'éthyle +; bromure de butyle x; mercaptan propylique *; acétate de méthyle Δ; diallyle ζ; hexane- n Z; cyclohexane Φ; oxyde éthyle-propylique ⊕.

L'accord est encore satisfaisant sauf pour le système acétone-acétate de méthyle et est du même ordre que celui observé précédemment à propos des séries de cristaux mixtes.

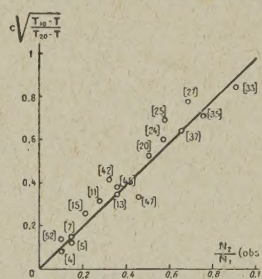


Fig. 3. — Alcool éthylique + halogénure. Le nombre placé entre crochets donne le numéro d'ordre du système considéré dans le tableau de Lecat [8]; c représente respectivement $\sqrt{\frac{28}{20}}$ ou $\sqrt{\frac{20}{28}}$ suivant que l'indice 1 dans (10) se rapporte à l'alcool ou à l'halogénure.

Passons ensuite à l'application de (9) à des systèmes possédant un constituant associé tel que un alcool, acide, etc. L'application de (9) ne pourra être, dans ce cas, que semi-empirique puisque ces

systèmes étant associés suivent des lois d'activité beaucoup plus compliquées que (7).

Considérons le cas bien connu, surtout grâce à Lecat, des azéotropes formés d'un halogénure et de l'éthanol ($p_0 = 1$ atm).

Pour appliquer (9) ou (10), il faut observer que l'entropie de vaporisation de l'alcool est égale à ~ 28 cal/mol et degré. Quant à l'entropie de vaporisation des halogénures, nous adopterons comme valeur approchée (règle de Trouton) ~ 20 cal/mol. En opérant de cette manière sur 18 systèmes choisis au hasard des 53 azéotropes signalés par Lecat, nous obtenons les résultats représentés sur la figure 3. L'accord est bon.

Au contraire, en procédant de même pour quelques systèmes azéotropiques formés par l'acide formique ($s^0 \simeq 15$ cal/mol et degré) et les halogénures, on n'obtient aucun accord avec l'expérience (cf. fig. 4) [7].

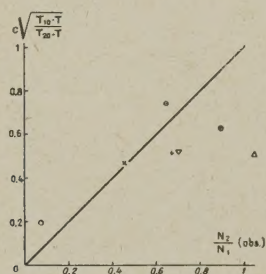


Fig. 4. — Acide formique avec : chlorure d'éthylidène O; chlorure d'isobutyle \times ; bromure de propyle +; iode d'éthyle Δ ; bromure de butyle ∇ ; tétrachlorure de carbone Φ ; chlorure d'éthylène Θ .

Ces derniers systèmes obéissent donc effectivement à une loi d'activité tout à fait différente de celle (7) des solutions strictement régulières.

5. Ligne équititre. — En modifiant la température, les tensions de vapeur p_{10} et p_{20} deviennent des fonctions $p_{10}(T)$ et $p_{20}(T)$ de la température et (19) s'écrit

$$\left. \begin{aligned} \log p &= \log p_{10}(T) + \frac{\alpha}{RT} N_2^2, \\ \log p &= \log p_{20}(T) + \frac{\alpha}{RT} (1 - N_2)^2. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Soustrayons membre à membre ces deux équations, d'où

$$N_2 = \frac{1}{2} + \frac{RT}{2\alpha} \log \frac{p_{20}(T)}{p_{10}(T)}. \quad (22)$$

Cette formule donne le titre azéotropique en fonction de la température dès que sont connues la constante α ainsi que les courbes de tension de vapeur $p_{10}(T)$ et $p_{20}(T)$ des deux constituants purs.

Pour qu'il existe effectivement un état équititre ou azéotrope à la température T , il faut et il suffit que le titre azéotropique (22) soit compris entre 0

et 1, d'où la condition nécessaire et suffisante pour qu'une solution strictement régulière surmontée d'un mélange de gaz parfaits possède un azéotrope à la température T

$$-1 \leq \frac{RT}{\alpha} \log \frac{p_{20}(T)}{p_{10}(T)} \leq 1, \quad (23)$$

ou encore, les barres verticales indiquant qu'il s'agit de valeurs absolues (ou modules),

$$\left| \log \frac{p_{20}(T)}{p_{10}(T)} \right| \leq \frac{|\alpha|}{RT}. \quad (24)$$

Le signe égalité donne l'écart minimum à l'idéalité [mesuré par (α)] qui doit exister pour qu'un système donné possède un état équititre.

L'ensemble des états équititres obtenus en modifiant la température forme la *ligne équititre* [5], [10].

Signalons d'abord une conséquence remarquable de (22) dans le cas où les deux constituants ont, à la température envisagée, des tensions de vapeur voisines ($p_{10} \simeq p_{20} \simeq p_0$). D'où, en dérivant (22) par rapport à la température,

$$\frac{\delta N_2}{\delta T} = \frac{RT}{\alpha p_0} \left(\frac{\delta p_{20}}{\delta T} - \frac{\delta p_{10}}{\delta T} \right). \quad (25)$$

Considérons le cas où $\alpha < 0$ (azéotropie positive, c'est-à-dire la température de coexistence passe par un *minimum* au point azéotrope). La formule (25) montre alors que, par élévation de température, la composition d'un azéotrope positif se déplace dans le sens du constituant dont la courbe ($p_1 T$) est la plus ascendante (p étant l'ordonnée). C'est précisément une *règle empirique* due à Bakhuis Roozeboom [11]. Notre démonstration montre toutefois que cette règle ne peut être générale même dans le cas des solutions strictement régulières puisque nous avons dû supposer les tensions de vapeur voisines.

Effectivement Lecat [12] a signalé les systèmes eau-éthanol et propénol-iodure d'isoamyle. Dans les deux cas les tensions de vapeur des constituants diffèrent appréciablement.

Exprimons maintenant la pression azéotropique en fonction de la température. En éliminant N_2 entre les deux relations (21) on trouve

$$\log p = \frac{1}{2} \log p_{10}(T) p_{20}(T) + \frac{\alpha}{4RT} + \frac{RT}{4\alpha} \left[\log \frac{p_{20}(T)}{p_{10}(T)} \right]^2. \quad (26)$$

Les relations (22) et (26) sont les formes explicites de la ligne équititre dans le cas des solutions strictement régulières.

Au lieu d'exprimer la pression azéotropique en fonction de la température, nous pouvons aussi exprimer la température azéotropique en fonction de la pression. La relation (11) nous donne ici ($\alpha' = \alpha$, $\alpha'' = 0$) en groupant les termes

$$(s_2^0 - s_1^0) T^2 + 2[(s_1^0 + s_2^0)\alpha + (L_1 - L_2)(s_2^0 - s_1^0)] T + [\alpha^2 - 2\alpha(L_1 + L_2) + (L_1 - L_2)^2] = 0. \quad (27)$$

Considérons le cas où les entropies de vaporisation sont suffisamment voisines pour que l'on puisse, dans (27), négliger les termes contenant la différence $s_2^0 - s_4^0$. On aura alors

$$T = \frac{K_{12}}{s_1^0(p) + s_2^0(p)}, \tag{28}$$

où nous avons posé, pour abréger l'écriture,

$$K_{12} = - \frac{\alpha^2 - 2\alpha(L_1 + L_2) + (L_1 - L_2)^2}{2\alpha},$$

et écrit $s_i^0(p)$ pour rappeler que cette entropie varie avec la pression.

La formule (28) indique que, le long de la ligne équititre, le produit de la température azéotrope par la somme des entropies de vaporisation des constituants purs est constant.

Cette conséquence remarquable est bien vérifiée dans le cas des systèmes acétate d'éthyle-alcool éthylique et eau-alcool éthylique, systèmes dont la ligne équititre est particulièrement bien connue [13], [14]. Pourtant ces deux systèmes ne forment pas des solutions strictement régulières et en outre, dans le premier de ces systèmes, les entropies de vaporisation diffèrent de manière appréciable.

TABLEAU I.
Azéotrope alcool éthylique-acétate d'éthyle.

Pression p (mm Hg).	s_1^0 (alcool) (cal/mol et degré).	s_2^0 (acétate) (cal/mol et degré).	T (température azéotrope).	$10^{-2} K_{12}$ $= T(s_1^0 + s_2^0) \cdot 10^{-2}$.
25.....	35,2	28,2	271,6	175
50.....	33,9	28	283,6	175
100.....	32,5	26,8	296,7	176
500.....	29,6	23,8	333,6	172
760.....	28,5	22,7	344,8	176
948.....	28	22,4	351,1	177
1500.....	27,1	21,5	364,9	172

TABLEAU II.
Azéotrope eau-alcool éthylique.

Pression p (mm Hg).	s_1^0 (eau) (cal/mol et degré).	s_2^0 (alcool) (cal/mol et degré).	T (température azéotrope).	$10^{-2} K_{12}$.
94,8.....	31,3	32,6	306,3	196
129,7.....	30,3	32	312,2	195
198,4.....	29,7	30,6	320,6	196
404,6.....	28,1	29,8	336	195
760.....	26,8	28,5	351,2	194

Dans les calculs numériques, on a utilisé comme valeurs approchées des chaleurs de vaporisation : 10000 cal/mol pour l'eau; 10000 cal/mol pour l'alcool

éthylique et 8000 cal/mol pour l'acétate d'éthyle.

Remarquons que la formule (28) montre que, conformément à une constatation empirique faite par l'auteur [15], le lien entre la température azéotrope et la pression aura comme forme approchée

$$\log p = - \frac{L_a}{RT} + \text{const.} \tag{29}$$

En effet en remplaçant dans (28) s_1^0 et s_2^0 par leurs valeurs approchées, obtenues à partir de l'équation de Clapeyron,

$$\log p = - \frac{s_{10}}{R} + \text{const.}, \quad \log p = - \frac{s_{20}}{R} + \text{const.}, \tag{30}$$

on obtient bien une équation de la forme (29).

6. Règle $\Delta - \delta$ de Lecat. — Appelons, avec Lecat [16], Δ la différence entre les températures d'ébullition des deux constituants T_{10} , T_{20} et appelons aussi δ ou écart azéotrope la différence entre les températures d'ébullition de l'azéotrope et celle du constituant le plus ou le moins volatil, suivant que l'azéotropie est positive ou négative.

Lecat a constaté qu'il existe des régularités importantes entre Δ et δ lorsqu'on considère une série d'individus chimiques B_i ayant une même fonction chimique (caractérisée par un même groupement fonctionnel) et formant chacun un azéotrope avec un même corps A.

En effet, si l'on porte en ordonnée δ et en abscisse Δ les points figuratifs de ces azéotropes AB_i (pris à une même pression) se placent en grande majorité au voisinage d'une courbe simple dont l'équation empirique est de la forme

$$\delta = C_0 + C_1 \Delta + C_2 \Delta^2 + C_3 \Delta^3. \tag{31}$$

Souvent même le coefficient C_3 peut être pris égal à zéro et la courbe se représente par une parabole

$$\delta = C_0 + C_1 \Delta + C_2 \Delta^2. \tag{31'}$$

Montrons que l'existence d'une telle règle approchée se justifie sans peine à l'aide de la loi d'activité des solutions régulières.

Appliquons dans un calcul grossièrement approché la règle de Trouton et écrivons donc

$$\frac{L_1}{T_{10}} \approx \frac{L_2}{T_{20}} \approx 20 \text{ cal/mol et degré.} \tag{32}$$

La relation (11) devient alors ici ($\alpha' = \alpha$; $\alpha'' = 0$)

$$\alpha^2 - 40\alpha(T_{10} + T_{20} - 2T) + 400(T_{10} - T_{20})^2 = 0. \tag{33}$$

Supposons, pour fixer les idées, l'azéotropie positive (donc $\alpha > 0$) et prenons $T_{10} < T_{20}$.

On aura alors par définition

$$T_{10} = T + \delta, \quad T_{20} = T_{10} + \Delta = T + \delta + \Delta. \tag{34}$$

D'où, grâce à (33),

$$\alpha^2 - 40\alpha(2\delta + \Delta) + 400\Delta^2 = 0 \tag{35}$$

ou

$$\delta = \frac{\alpha}{80} - \frac{\Delta}{2} + \frac{5\Delta^2}{\alpha}. \tag{36}$$

Si nous considérons maintenant les solutions formées par un constituant A avec différents membres d'une même famille chimique, nous pouvons considérer l'écart à l'idéalité mesuré par α comme grossièrement le même pour toutes ces solutions. La relation (36) nous donne alors le lien approché à α constant entre δ et Δ pour ces solutions et donne ainsi l'interprétation théorique des régularités empiriques de Lecat.

EXEMPLE. — Considérons les azéotropes formés par l'alcool éthylique avec les halogénures [8].

Vérifions d'abord que α reste bien approximativement constant. Pour cela nous avons calculé α à partir de T , T_{10} et T_{20} (ou à partir de T , Δ et δ) grâce à (33).

Les résultats sont donnés dans le Tableau III.

TABLEAU III.

N°.	Δ .	δ .	α .	N°.	Δ .	δ .	α .
1....	45,5	0,7	1160	30....	5,2	7,8	820
3....	40,9	0,7	1060	33....	7,85	8,6	980
5....	35,8	1,4	1060	35....	11,15	6,6	920
7....	31,65	1,65	950	38....	15,6	6,0	1010
10....	20,95	2,65	834	40....	17,95	3,6	850
12....	19,6	4,7	1000	43....	22	3,3	940
13....	17,1	1,85	660	45....	24,1	2,9	950
17....	15,05	4,55	860	48....	33,7	0,5	860
20....	10,2	6,7	880	50....	35,5	0,9	980
24....	7,3	8,25	930	53....	42,9	1,65	1260
27....	1,65	11,7	1000				

N.-B. — Les numéros renvoient au tableau [8] de Lecat.
Moyenne des α , $\alpha = 950$ cal/mol.

Conformément à notre attente, les valeurs de α se groupent bien autour d'une valeur moyenne. En remplaçant dans (36) α par sa valeur moyenne de 950 cal/mol on obtient pour la famille des azéotropes éthanol-halogénures

$$\delta = 12 - \frac{\Delta}{2} + \frac{\Delta^2}{190}. \quad (37)$$

Nous avons représenté cette courbe sur la figure 5. La loi (37) coïncide pratiquement avec la loi empirique de Lecat quoi qu'elle ne contienne que l'unique paramètre α .

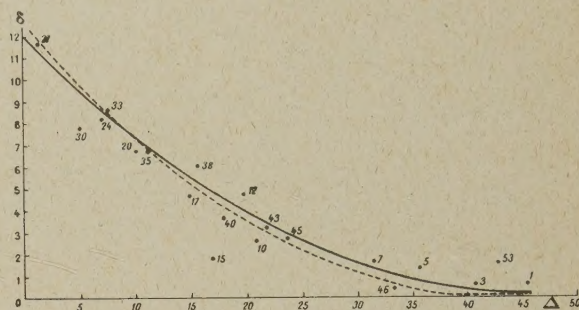


Fig. 5. — Azéotropes de la famille éthanol-halogénures (numéros du tableau [8] de Lecat).

Règle $\delta = \Delta$ de Lecat; — — — loi empirique de Lecat; — — — formule (37).

Pour terminer je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à M. le Professeur Th. De Donder ainsi qu'à mon ami M. Raymond Defay avec qui j'ai eu des discussions intéressantes concernant le sujet traité ici. Je remercie aussi M^{lle} Renée Hansen qui m'a secondé dans les calculs numériques.

Manuscrit reçu le 8 mars 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] Th. DE DONDER, *L'affinité* (Réédition nouvelle par P. Van Rysselberghe), Paris, Gauthier-Villars, 1938, p. 105.
- [2] E. A. GUGGENHEIM, *Modern Thermodynamics by the methods of Willard Gibbs*, London, Methuen, p. 122.
- [3] J. H. HILDEBRAND, *Solubility*, 2^e édit., New-York, Reinhold, 1936, p. 65; cf. aussi, U. DEHLINGER, *Chemische Physik der Metalle*, Leipzig, Akadem. Verlagsges., 1939, p. 13.
- [4] R. H. FOWLER et E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, University Press, 1939, p. 351. Pour des essais antérieurs dans cette voie cf. PORTER, *Tr. Far. Soc.*, 1920, **16**, p. 336; VAN LAAR et LORENTZ, *Zsch. anorg. Chem.*, 1925, **145**, p. 239; HEITLER, *Ann. d. Physik*, 1926, **80**, p. 629.
- [5] Pour la bibliographie relative à ces systèmes, voir R. VOGEL, *Die heterogenen Gleichgewichte*, Leipzig, Akad. Verlagsg., 1937, p. 248.
- [6] J. TIMMERMANS, *Les solutions concentrées*, Paris, Masson, 1936, p. 180.
- [7] M. LECAT, *L'azéotropisme*, I^{re} Partie, Bruxelles, Lamartin, 1918.
- [8] M. LECAT, *Azéotropisme et Distillation*, Extrait du traité de chimie organique de Grignard, tome I, Paris, Masson, 1935, p. 195.
- [9] Cf. Georgette SCHOOLS, *Étude de l'azéotropisme dynamique*, dans Supplément de *L'Affinité* (II^e Partie) de Th. De Donder, Paris, Gauthier-Villars, 1931.
- [10] Cf. Raymond DEFAY, *Azéotropisme* dans Supplément de *L'Affinité* (II^e Partie) de Th. De Donder, Paris, Gauthier-Villars, 1931.
- [11] Bakhuis ROOZEBOOM, *Die heterogenen Gleichgewichte II*, Leipzig, 1904, **1**, p. 66.
- [12] M. LECAT, *loc. cit.* [8], p. 185.
- [13] WADE et MERRIMAN, *J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, p. 997.
- [14] MERRIMAN, *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, p. 1790 et 1801.
- [15] I. PRIGOGINE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1943, **52**, p. 95.
- [16] M. LECAT, *loc. cit.* [8], p. 191.

SENSIBILITÉ DES SUBSTANCES LUMINESCENTES AUX RAYONS X DE COURTE LONGUEUR D'ONDE

Par M. GEORGES DESTRIAU.

Faculté des Sciences de Paris.
École centrale des Arts et Manufactures.

Sommaire. — L'auteur étudie, pour diverses substances luminescentes, les variations, en fonction de la longueur d'onde, du rapport de la brillance à l'intensité ionométrique du faisceau excitateur. En corrigeant de l'absorption du support, ce rapport croît régulièrement avec la longueur d'onde et le rendement énergétique diminue. Si la substance est placée sur un support approprié, il apparaît un maximum dans la région spectrale duquel la substance peut être utilisée pour la dosimétrie des rayons X.

Introduction. — L'étude des rendements énergétiques dans l'excitation des substances luminescentes par les rayons X semble conduire à des valeurs élevées, notamment pour les sulfures de zinc [1], les mesures sont délicates, d'où nécessairement assez imprécises, aussi les valeurs trouvées par certains auteurs doivent être plutôt considérées en ordres de grandeur. Dans le domaine des rayons X, les rendements restent encore difficiles à déterminer avec précision, les grains sont plus ou moins réguliers, les couches fluorescentes ne sont pas elles-mêmes absolument régulières et les coefficients d'absorption vraie ne peuvent être guère déterminés que par le calcul.

J'ai donc opéré par une méthode indirecte me permettant de tirer quelques conclusions quant au mécanisme de l'excitation, sans toutefois me permettre de déterminer les rendements en valeur absolue. Cette méthode, semblable à celle que vient de décrire Maurice Curie [2] pour l'excitation en lumière ultraviolette, consiste à suivre les variations, en fonction de la longueur d'onde des radiations excitatrices, du rapport de la brillance B d'un écran fluorescent à l'intensité ionométrique I_0 du faisceau excitateur. On a

$$y = \frac{B}{I_0} = f(\lambda).$$

Si nous désignons par μ le coefficient d'absorption vraie de la substance fluorescente, par α le coefficient d'absorption du cristal pour la lumière de fluorescence, par ρ le rendement énergétique, par ε l'épaisseur moyenne d'un cristal, l'énergie réémise sous forme visible par l'unité de surface d'une tranche infiniment mince MN M'N' d'épaisseur dx , située à la profondeur x est

$$\rho \mu I dx \quad (\text{avec } I = I_0 e^{-\mu x})$$

et l'énergie émergente

$$\rho \mu I dx e^{-\alpha(\varepsilon-x)}$$

la brillance B est donc de la forme

$$B = \rho \mu \int_0^\varepsilon I_0 e^{-\mu x} e^{-\alpha(\varepsilon-x)} dx,$$

d'où

$$y = \frac{B}{I_0} = \rho \frac{\mu}{\mu - \alpha} (e^{-\alpha \varepsilon} - e^{-\mu \varepsilon}). \quad (1)$$

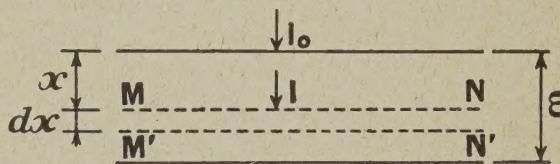


Fig. 1.

Or $\mu \varepsilon$ et $\alpha \varepsilon$ sont petits, il reste donc sensiblement

$$y = \rho \mu \varepsilon, \quad (1 \text{ bis})$$

si le rendement ρ est élevé, il varie nécessairement peu avec la longueur d'onde, la courbe $y = f(\lambda)$ doit être régulièrement croissante puisque μ croît avec λ .

L'établissement de ces courbes nécessite la connaissance de I_0 , de B et de λ .

Détermination de l'intensité du faisceau excitateur. — J'ai déterminé l'intensité du faisceau excitateur à l'aide d'un dosimètre de Hammer, toutefois les indications de cet appareil peuvent être suspectes au moins pour les très courtes longueurs d'onde. Afin de me rendre compte de l'erreur qui pouvait être commise, j'ai relevé les indications de l'appareil pour des tensions constantes échelonnées de 250 à 400 kV, le rayonnement étant filtré par 4 mm de cuivre et 6 mm d'acier.

Par ailleurs, il est possible de déterminer théoriquement les intensités des faisceaux émergents en appliquant les règles d'émission de Kramers et Kuhlenkampff, et tenant compte des coefficients d'affaiblissement indiqués par Read [3] pour les très courtes longueurs d'onde et par Holthusen et Braun [4] pour les longueurs d'onde moyennes. Ceci revient à tracer les courbes de répartition spectrale des faisceaux émergents après les filtrations ci-dessus, les aires limitées par ces courbes sont proportionnelles aux intensités des faisceaux émergents. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après.

Les écarts sont de l'ordre de 10 pour 100 et cette approximation est suffisante pour ce genre de mesure, car non seulement les résultats ci-dessus concernent les rayonnements pénétrants ultimes que j'ai utilisés, mais encore, nous le verrons plus loin, les variations de la fonction (y) vont du simple au quadruple. Enfin, les mesures ont été faites avec des installations et des appareils différents, centre Anticancéreux de Bordeaux, Hôpital Saint-André de Bordeaux, École Centrale des Arts et Manufactures de Paris (le dosimètre dans ce dernier cas m'ayant été obligeamment prêté par la Compagnie Générale de Radiologie) les résultats sont parfaitement concordants.

Tension en kilovolts.	Intensités relatives calculées.	Indications relatives du dosimètre.
250.....	0,14	0,15
300.....	0,32	0,37
350.....	0,59	0,64
400.....	1	1,00

Détermination des brillances. — A Bordeaux, j'ai utilisé une cellule photoélectrique à couche d'arrêt débitant sur un galvanomètre sensible et peu résistant (genre Moll), les intensités débitées sont, dans ces conditions, proportionnelles aux flux lumineux reçus, c'est-à-dire, pour une même substance luminescente, proportionnelles aux brillances. J'ai vérifié au préalable que la cellule n'était pas sensible aux rayons X et que, d'autre part, sa sensibilité aux radiations visibles n'était pas affectée par l'irradiation aux rayons X.

A Paris, j'ai opéré par photométrie visuelle à l'aide d'un « nitomètre » Jobin Yvon mis à ma disposition par M. Maurice Curie.

Les résultats définitifs sont donc la moyenne d'essais concordants effectués avec des appareils et des méthodes différentes.

Détermination des longueurs d'onde des rayons X. — Il aurait été souhaitable, pour cette étude, d'utiliser des faisceaux rigoureusement monochromatiques, malheureusement leurs intensités, nécessairement très réduites, ne m'auraient pas permis de déterminer commodément les brillances; je me suis donc contenté d'homogénéiser les faisceaux de rayons X par la méthode classique de la filtration, elle a l'inconvénient de ne pas fournir de faisceaux rigoureusement monochromatiques, mais, par contre, elle permet d'obtenir des faisceaux intenses. L'étude systématique des filtres, suivant des méthodes qui ont été déjà signalées [5], permet de combiner judicieusement les substances filtrantes de manière à obtenir l'effet sélectif optimum.

Les longueurs d'onde moyennes des bandes passantes ont été déterminées par des méthodes d'absorption; on peut se faire une idée de la « largeur » de ces bandes en comparant les longueurs d'onde moyennes et les longueurs d'onde qui correspondent à la limite haute fréquence du spectre continu; voici quelques résultats :

Tensions en kilovolts.	Préfiltre (en mm.).	Filtrations extérieures de cuivre (en mm.).	Longueurs d'onde moyennes (unités X).	Longueurs d'onde limites (unités X).
400	6 acier	4	63	31
350		4	68	35
300		4	75	41
250		4	82	49
200	1 aluminium	1,5	123	62
175		1,5	132	70
150		1	150	82
125		1	170	98
125		0,8	183	98
125		0,7	190	98
100		0,5	223	123

Il s'agit donc en résumé de bandes assez larges.

Tracé des courbes $y = \frac{B}{I_0} = f(\lambda)$. — J'ai opéré sur des substances extrêmement variées, en tout 20 échantillons fournis en grande partie par M. Servigné et comprenant des Silicates de zinc et de zinc-glucinium, des borates de zinc, des tungstates de calcium, de zinc et de cadmium, des sulfures de zinc dont 2 échantillons de cristaux de tailles différentes provenant d'une même préparation de M. Guntz, des sulfures mixtes zinc-cadmium, des germanates de zinc et de zinc-glucinium.

Les courbes sont toutes croissantes, mais, pour les grandes longueurs d'onde, elles semblent apparemment passer par un maximum entre 0,25 et 0,3 Å. Cette allure, qui m'avait d'abord fort intrigué, est due aux absorptions du support (carton) et de la substance; celles-ci négligeables aux faibles longueurs d'onde deviennent appréciables aux grandes longueurs d'onde; je reviendrai plus loin sur ce point. En corrigeant les valeurs de I_0 de cette absorption, il n'y a plus de maximum.

L'allure des courbes paraît indépendante de la taille des cristaux; ainsi, avec deux échantillons de tailles 20 μ et 60 μ d'un même sulfure, j'obtiens des courbes superposables par modification des ordonnées, ceci est conforme à la relation (1 bis) qui fournit

$$\frac{dy}{y} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\mu}{\mu},$$

le taux de variations $\frac{dy}{y}$ est donc bien indépendant de l'épaisseur ε du cristal.

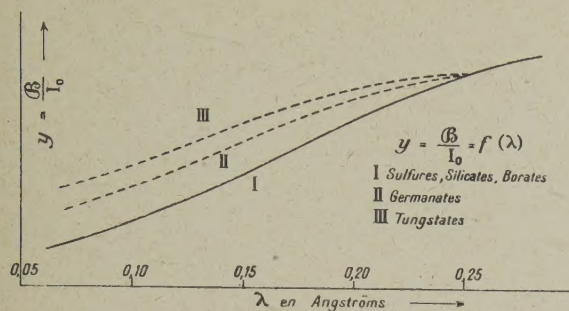


Fig. 2.

On peut de même, par modification de l'échelle des ordonnées, superposer les courbes relatives aux sulfures de zinc et de zinc-cadmium aux silicates et aux borates de zinc et de zinc-glucinium, or le coefficient d'absorption vraie étant pour toutes les substances, proportionnel au cube de la longueur d'onde, on a

$$\frac{d\mu}{\mu} = 3 \frac{d\lambda}{\lambda}$$

et il en résulte que, pour toutes ces substances, l'égalité du taux de variations $\frac{dy}{y}$ conduit à l'égalité du taux de variation du rendement $\frac{d\rho}{\rho}$ en fonction de la longueur d'onde.

Par contre les courbes, obtenues avec les germanates et surtout les tungstates, ne peuvent pas se superposer aux précédentes.

Sur la figure 2, j'ai reproduit, dans l'intervalle 0,05 à 0,25 Å, l'allure des variations de y dans ces 3 cas. La courbe I est relative aux sulfures, silicates et borates que l'on peut superposer par modification convenable des ordonnées; la courbe II est relative aux germanates et la courbe III aux tungstates. Comme il s'agit de mesures relatives et pour faciliter les comparaisons, les échelles sont choisies dans chaque cas de telle façon que les ordonnées soient les mêmes pour $\lambda = 0,255$ Å.

En adoptant dans cette région une relation moyenne linéaire $y = m\lambda + p$, on a

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dy}{y} - 3 \frac{d\lambda}{\lambda} = -\frac{p + 2y}{y} \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

Il en résulte que ρ décroît quand λ croît ($\frac{d\rho}{d\lambda} < 0$), en outre ρ varie bien plus pour les germanates et davantage encore pour les tungstates (à cause des valeurs de p nettement plus élevées dans ces deux derniers cas).

De toute façon, même pour les sulfures, les variations de ρ sont importantes et, de manière générale,

le rendement croît lorsque la fréquence des radiations excitatrices croît.

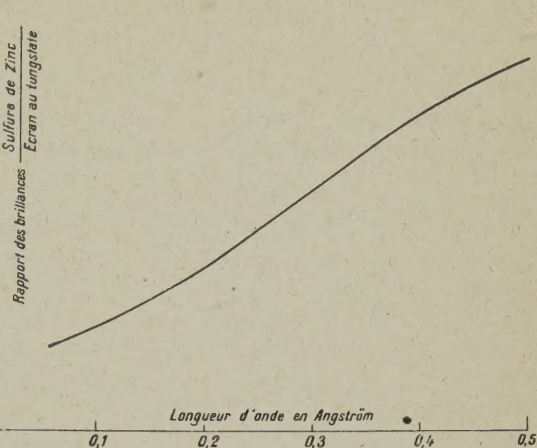


Fig. 3.

Sur la figure 3, j'ai représenté les variations, en fonction de la longueur d'onde, du rapport des brillances de deux écrans, l'un au sulfure de zinc, l'autre au tungstate de calcium. L'écran au sulfure, bien plus fortement lumineux que l'écran au tungstate pour les grandes longueurs d'onde, devient moins lumineux en dessous de 0,11 Å. Cette moindre sensibilité du sulfure de zinc aux radiations de courte longueur d'onde, présente l'avantage, pour les écrans de radioscopie, d'améliorer les contrastes, le rayonnement filtré par les os étant plus « dur », l'ombre portée est plus nette puisqu'à la plus faible intensité du rayonnement filtré s'ajoute la sensibilité plus faible de l'écran radioscopique. Par contre, au début de l'apparition des écrans aux sulfures de zinc, leur sensibilité avait été exagérée, on parlait d'une sensibilité 4 fois plus grande que celle des écrans anciens au tungstate de calcium, ceci n'avait pas été sans provoquer quelques légères déceptions parmi les praticiens qui, à l'usage, avaient dû se rendre compte que la sensibilité n'était guère plus de deux fois supérieure. Cette confusion provenait de ce que médecins et constructeurs ne s'étaient pas rendus compte des variations considérables de la sensibilité du sulfure de zinc avec la longueur d'onde. Lorsque deux échantillons d'écrans radioscopiques, l'un au sulfure, l'autre au tungstate, sont soumis au rayonnement direct non filtré d'un tube fonctionnant en tension ondulée sur 70 kV max., la brillance de l'écran au sulfure est environ 4 fois supérieure à celle de l'écran au tungstate, mais, lorsque le même rayonnement se trouve « filtré » par un malade qui absorbe les radiations de grande longueur d'onde, la brillance de l'écran au sulfure de zinc n'est guère plus de deux fois supérieure à celle de l'écran au tungstate.

Nous retiendrons surtout de la discussion précé-

dente que le rendement croît rapidement quand la longueur d'onde décroît, probablement à cause de l'action ionisante plus importante des rayons et ceci viendrait confirmer l'hypothèse de Maurice Curie [6] sur les transferts d'activation.

Utilisation dans certaines limites des substances luminescentes pour la dosimétrie des rayons X. — La combinaison d'un écran luminescent et d'une cellule photoélectrique à couche d'arrêt semblerait fournir un moyen facile pour le contrôle de l'intensité d'un faisceau de rayons X; malheureusement nous venons de voir que la brillance n'était nullement proportionnelle à l'intensité du faisceau et dépendait, dans de larges limites, de la longueur d'onde. Il est toutefois possible de tourner partiellement la difficulté en disposant la substance sur un support filtrant approprié; j'ai déjà signalé que, dans ces conditions, la fonction (y) passait par un maximum : dans la région spectrale de ce maximum, la brillance est sensiblement proportionnelle à l'intensité ionométrique ($y = \text{cont.}$) et la substance peut être utilisée pour la dosimétrie. On peut s'en rendre compte par un calcul approché. En désignant par (a) et (ε) les épaisseurs du support et de la substance, par τ_0 et τ les coefficients d'affaiblissement, par μ et μ_0 les coefficients d'absorption vraie, par σ_0 et σ les coefficients de diffusion, on a

$$\tau_0 = \mu_0 + \sigma_0, \quad \tau = \mu + \sigma$$

avec μ_0 et μ proportionnels au cube de la longueur d'onde

$$\mu_0 = \alpha_0 \lambda^3, \quad \mu = \alpha \lambda^3,$$

mais σ_0 et σ sensiblement indépendants de λ .

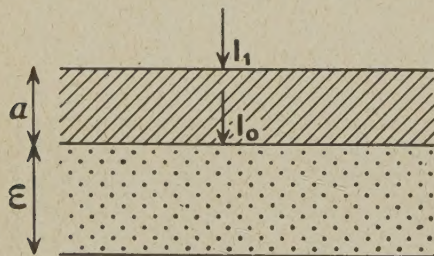


Fig. 4.

Il vient, en négligeant l'absorption de la lumière visible de fluorescence

$$y_1 = \frac{B}{I_1} = \frac{B}{I_0} \frac{I_0}{I_1} = \rho e^{-\tau_0 a} (1 - e^{-\mu \varepsilon}).$$

En négligeant les variations du rendement ρ devant celles de μ et de μ_0 , il est facile de voir que y_1 passe par un maximum pour une certaine valeur de λ car, pour les faibles longueurs d'onde, le terme $e^{-\tau_0 a}$ varie peu et la variation de y_1 est celle de $1 - e^{-\mu \varepsilon}$ qui croît comme μ avec λ ; au contraire aux grandes longueurs d'onde μ est élevé, $1 - e^{-\mu \varepsilon}$

et voisin de un et le sens de variation est celui de $e^{-\tau_0 a}$ qui décroît quand λ croît.

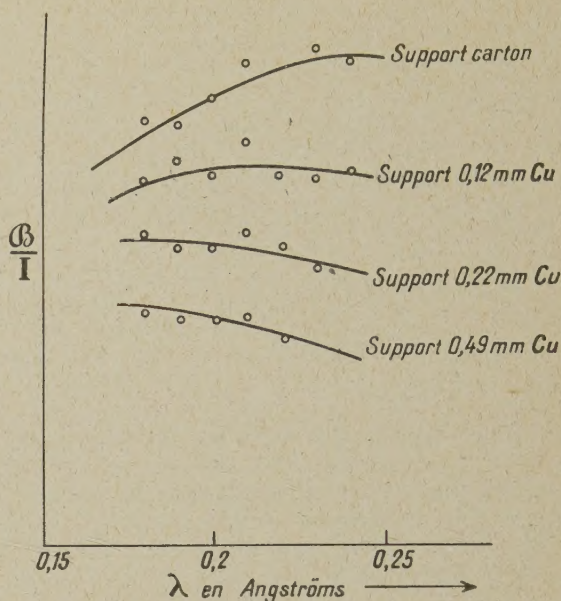


Fig. 5.

Pour obtenir la valeur λ_m de λ correspondant au maximum, il suffit de faire

$$\frac{dy_1}{d\lambda} = 0,$$

ce qui fournit

$$\lambda_m^3 = \frac{1}{\alpha \varepsilon} \text{Log} \left(1 + \frac{\alpha \varepsilon}{\alpha_0 a} \right).$$

Plus le filtre est épais (a élevé), et plus il est absorbant (α_0 grand), plus le maximum se trouve rejeté vers les courtes longueurs d'onde; c'est bien ce que traduisent les courbes expérimentales de la figure 5.

Au voisinage du maximum, la brillance est sensiblement proportionnelle à l'intensité ionométrique quelle que soit la longueur d'onde et l'on peut, par un choix convenable du support, ramener ce maximum dans une région spectrale déterminée.

Conclusions. — Dans l'excitation de la luminescence par les rayons X, le rendement énergétique s'élève lorsque la longueur d'onde des radiations excitatrices décroît. Le rapport de la brillance à l'intensité ionométrique croît régulièrement avec la longueur d'onde; toutefois, si la substance est placée sur un support absorbant, ce rapport passe par un maximum dans une région spectrale conditionnée par la nature et l'épaisseur du support. Dans la région spectrale de ce maximum, les substances luminescentes peuvent être utilisées pour la dosimétrie des rayons X.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] P. M. WOOLF et N. RIEHL, *Ann. Physik*, 1931, **2**, p. 108.
 [2] Maurice CURIE, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **217**, p. 110.
 [3] READ, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **152**, p. 402.
 [4] H. HOLTHUSEN et R. BRAUN, *Grundlagen un Praxis der Röntgenstrahlendosierung* (Georg Thieme, Verlag, Leipzig).
 [5] G. DESTRIAU et R. MATHEY-CORNAT, *Archives d'électricité médicale*, mai 1936, p. 145; *Bull. Soc. d'électro-radiologie*, 1936, p. 492 et 1937, p. 297; *C. R. du Congrès des Méd. électro-radiologistes de Paris*, octobre 1936, p. 51.
 [6] Maurice CURIE, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, p. 1566.

NOUVEAU SYSTÈME DE BANDES DE LA MOLÉCULE NEUTRE D'AZOTE

Par M^{me} R. HERMAN.

Parmi les nombreuses bandes émises dans le proche ultraviolet par la molécule neutre d'azote, quelques-unes peuvent être classées en un système dont le niveau inférieur est $A^3\Sigma_u^+$. Nous avons porté, dans le tableau ci-dessous, les longueurs d'onde des têtes de ces bandes ainsi que leur classification. Les nombres d'onde correspondants peuvent être

représentés par la formule

$$\nu = \frac{46014,1}{48198,6} - (1446,44\nu'' - 13,929\nu''^2).$$

L'intensité relative de ce système augmente notablement lorsque la pression diminue (voir reproduction ci-après).

TABLEAU (1).

$\nu'' \backslash \nu'$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
0.....	2242,32	2315,33	2391,62	2471,39	2554,87	2642,1	2733,2
1.....	2137,6	2203,8	2272,9	—	2419,8	2497,8	—

(1) Quelques-unes de ces bandes ont été signalées par Kaplan (*Physical Review*, **47**, 1935, p. 259) qui pensait qu'elles étaient en relation avec le système de van der Ziel.

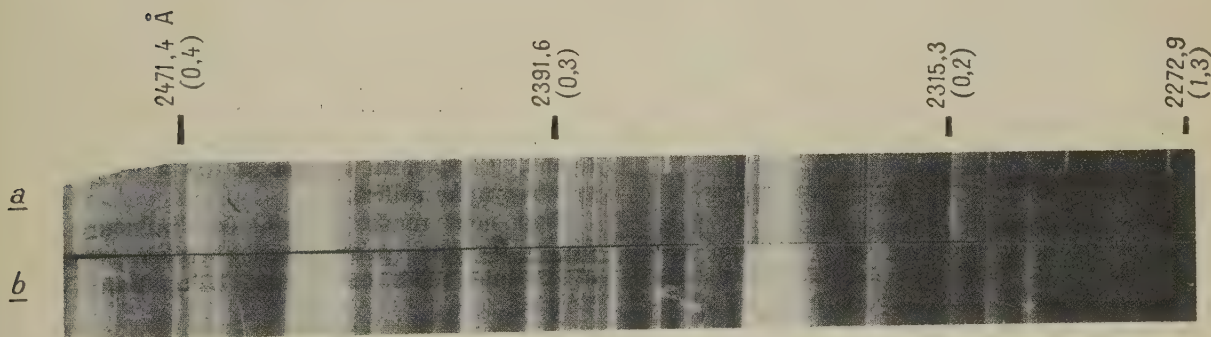


Fig. 1. — Les têtes marquées du spectre a (faibles pressions) sont exaltées par rapport aux bandes voisines, c'est l'inverse dans le cas du spectre b.

L'écart entre le niveau de vibration $\nu' = 0$ et $\nu' = 1$ est 2185 cm^{-1} , soit un peu plus grand que l'écart entre $\nu'' = 0$ et $\nu'' = 1$ qui n'est que 1446 cm^{-1} . L'état électronique supérieur serait donc plus stable que l'état électronique inférieur, ce qui est en accord avec la dégradation des bandes vers le violet. Le niveau $\nu' = 1$ ($97\,961 \text{ cm}^{-1}$) est un peu au-dessus du niveau supérieur des bandes de Goldstein ($97\,590 \text{ cm}^{-1}$). On voit que le niveau $\nu' = 2$

a une énergie largement suffisante pour se dissocier en deux atomes 2D ($97\,960 \text{ cm}^{-1}$).

L'effet de cette dissociation se ferait déjà sentir sur le niveau $\nu' = 1$ en causant une diminution d'intensité des bandes relatives à ce niveau. Inversement, deux atomes métastables 2D pourraient s'unir pour former une molécule au niveau $\nu' = 1$, les deux énergies correspondantes étant très voisines.

REMARQUES SUR LES COEFFICIENTS D'ABSORPTION APPARENTS D'UNE BANDE RÉSOLUBLE EN RAIES

Par LOUIS HERMAN et M^{me} RENÉE HERMAN.

Sommaire. — A partir des formules classiques pour le coefficient d'absorption, on étudie les variations de la densité optique apparente avec la longueur et la concentration du gaz absorbant pour diverses largeurs spectrales. On indique dans quelles conditions les lois de Lambert et de Beer sont valables pour une raie isolée ou une bande.

On examine ensuite l'influence de la température sur le coefficient d'absorption dans le cas particulier de l'ozone. On conclut que la variation anormale observée dans la bande de Huggins doit être due à l'influence de l'extrémité de la bande de Hartley.

Au cours d'un récent travail sur l'éclipse de Lune, nous avons été amenés à nous demander quelle est la signification exacte de la valeur d'un coefficient d'absorption trouvée expérimentalement. Le calcul classique de la théorie électromagnétique conduit à évaluer un coefficient d'absorption monochromatique k_ν tel que

$$\frac{I_l}{I_0} = e^{-k_\nu l}, \quad (1)$$

où

$$k_\nu = \frac{2\omega n \chi_\nu}{c} = \frac{4\pi\nu n \chi_\nu}{c},$$

ν étant la fréquence, n l'indice pour la fréquence ν , χ_ν est donné par les formules de Kettler-Helmholtz

$$n^2(1 - \chi^2) - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2},$$

$$2n^2 \chi = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$

En général, le calcul de χ est compliqué mais, si l'absorption est faible, n est très voisin de 1 et χ_ν est négligeable par rapport à 1; on obtient alors

$$k_\nu = \frac{\pi N e^2}{mc} \frac{\gamma}{\Delta\omega^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (2)$$

Cette expression n'est valable, par conséquent, que pour des corps raréfiés ou peu absorbants, conditions généralement réalisées dans le cas des gaz.

Expérimentalement, on détermine de même le coefficient d'absorption à partir de l'équation (1) en mesurant le rapport des intensités incidente et transmise. Alors que dans l'équation (1) on considère un rayonnement monochromatique, expérimentalement, on mesure l'intensité comprise dans un domaine de fréquence $\Delta\nu$ plus ou moins large

suivant les appareils utilisés. Nous désignerons par E_0 et E_l les intensités incidente et transmise dans le domaine $\Delta\nu$

$$E_0 = \int_{\nu - \frac{\Delta\nu}{2}}^{\nu + \frac{\Delta\nu}{2}} I_0 d\nu, \quad E_l = \int_{\nu - \frac{\Delta\nu}{2}}^{\nu + \frac{\Delta\nu}{2}} I_l d\nu,$$

et l'on définira un coefficient d'absorption moyen dans le domaine $\Delta\nu$, ou coefficient apparent pour la fréquence moyenne ν par la relation

$$k' l = -\log \frac{E_l}{E_0} = D', \quad (3)$$

D' étant la densité apparente pour la fréquence ν . k' dépendra, pour un spectre donné, de l'intervalle $\Delta\nu$ découpé par la fente d'analyse; de plus, pour un $\Delta\nu$ donné, il dépendra également de la dispersion du spectrographe utilisé.

Pour nous rendre compte de l'influence de ces divers facteurs, nous allons chercher comment k et k' sont reliés entre eux. L'équation (1) peut s'écrire

$$e^{-k l} = I - \frac{I_a}{I_0},$$

I_a représentant l'intensité monochromatique absorbée.

On construit la courbe $\frac{I_a}{I_0}$ en fonction de $\Delta\nu$ à partir des valeurs de k données par une formule du type (2). Pour avoir l'énergie totale absorbée dans un intervalle de fréquence $\Delta\nu$, il suffira d'intégrer la courbe précédente dans cet intervalle. L'absorption moyenne dans l'intervalle $\Delta\nu$ sera par définition

$$\frac{E_a}{E_0} = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\nu - \frac{\Delta\nu}{2}}^{\nu + \frac{\Delta\nu}{2}} \frac{I_a}{I_0} d\nu,$$

d'où l'on tire

$$\frac{E_l}{E_0} = 1 - \frac{E_a}{E_0},$$

et, par suite, D' ou k' .

Les calculs ont été effectués à l'aide de données numériques concernant la bande atmosphérique A pour laquelle Childs donne la formule suivante [1] :

$$k_v = \frac{1}{1,785 \sigma^2 \sqrt{\frac{kT}{\mu}} + \frac{2,91(\nu - \nu_0)^2}{N^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{kT}{\mu}}}}.$$

Nous commencerons par étudier le cas le plus simple, c'est-à-dire celui d'une raie isolée. Il est évident *a priori* que k' diminue lorsque $\Delta\nu$ augmente. Nous avons alors recherché ce que devenaient la loi de Lambert (admise pour le coefficient monochromatique k) et la loi de Beer, lorsqu'on fait varier la largeur de la fente d'analyse.

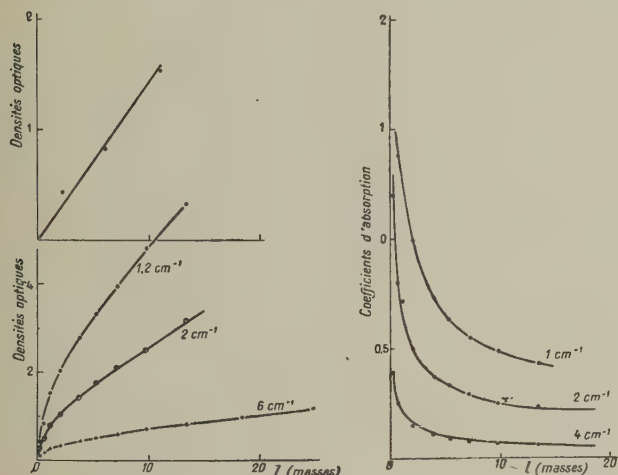


Fig. 1. — Variations des densités apparentes et des coefficients d'absorption apparents avec la longueur absorbante pour une raie isolée. Dans le coin à gauche, on a représenté le début de la courbe correspondant à $\Delta\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$ à une échelle 10 fois plus grande.

Pour des absorptions assez faibles (masse absorbante inférieure à une masse atmosphérique) D' est sensiblement proportionnelle à l pour des largeurs de fente assez faibles ($\Delta\nu$ inférieur à 3 cm^{-1}) (fig. 1). Pour de grandes masses absorbantes on obtient de même sensiblement une droite, mais cette droite ne passe pas par l'origine, D' est seulement fonction linéaire de la longueur. Ce fait se comprend aisément si l'on remarque que l'on a saturation au centre. Il faut noter que la pente de cette droite est faible, il en résulte qu'une forte augmentation de la masse traversée n'entraîne qu'une faible augmentation de la densité apparente D' et ceci, d'autant plus que l'intervalle $\Delta\nu$ est plus grand

(fente 6 cm^{-1} sur la figure 1). Ce fait montre qu'avec des spectrographes peu dispersifs, les déterminations des variations des masses absorbantes à partir des mesures de densités apparentes seront très peu précises.

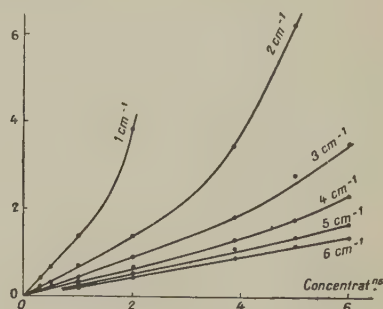


Fig. 2. — Variation des densités apparentes avec la concentration dans le cas d'une raie isolée pour différents intervalles $\Delta\nu$. La raie considérée est saturée au centre.

Nous avons tracé également (fig. 2) les variations de k' en fonction de l pour différentes valeurs de $\Delta\nu$. On voit que, pour les grandes masses, la pente de la courbe représentative devient très faible et que la région de la courbe à faible pente est atteinte pour des masses d'autant plus petites que la largeur de fente est plus grande.

En ce qui concerne la variation de la densité optique avec la concentration, le problème est plus complexe. En effet : 1° si la pression est assez faible, la largeur γ de la raie est indépendante du nombre N de molécules par centimètre cube; 2° au contraire, si la pression est assez élevée pour que les chocs entre les molécules interviennent, γ est proportionnel à N . D'après la formule (2) on voit qu'au centre ($\Delta\nu = 0$), $k_0 \sim \frac{N}{\gamma}$, dans le cas 1°, $k_0 \sim N$ et dans le cas 2°, $k = \text{const.}$

Sur l'aile de la raie $\Delta\nu \gg \gamma$, dans le cas 1°, $k_1 \sim \frac{N}{\Delta\nu^2}$ et dans le cas 2°, $k_1 \sim \frac{N^2}{\Delta\nu^2}$. Dans le cas que nous étudions, la partie relative au centre est très étroite et, comme il y a saturation, elle joue un rôle négligeable dans la variation du coefficient d'absorption monochromatique et l'on peut considérer k comme proportionnel à N^2 .

Nous avons tracé, par la méthode indiquée au début, les variations de D' avec la concentration pour diverses largeurs $\Delta\nu$ (fig. 3). On constate, sur ces courbes, que D' varie d'abord proportionnellement à la concentration pour des masses faibles (< 1), croît ensuite beaucoup plus vite lorsque la masse augmente et d'autant plus vite que $\Delta\nu$ est plus petit.

Si l'on compare les courbes de la figure 1 (variation de D' avec l) avec celles de la figure 3 on constate

que, pour les petites et les grandes masses, la densité apparente D' est une fonction sensiblement linéaire de l alors que, dans la même région, la pente de la courbe (D' , c) varie très rapidement.

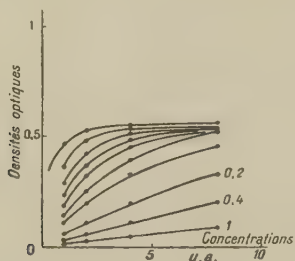


Fig. 3. — Variation des densités apparentes avec la concentration pour différents intervalles $\Delta\nu$, la raie isolée considérée étant loin de la saturation au centre.

Si l'on s'adresse, non plus à des raies fortes, pour lesquelles il y a saturation au centre, mais à des raies faibles, non saturées au centre, on obtient les résultats réunis dans la figure 4 où l'on a porté en abscisses les concentrations et en ordonnées les densités optiques apparentes. Pour les $\Delta\nu$ très faibles ($< 0,1 \text{ cm}^{-1}$) on aboutit à un palier pour les fortes concentrations. Lorsque $\Delta\nu$ augmente ($> 0,1 \text{ cm}^{-1}$) la densité croît proportionnellement à la concentration : la loi de Beer est vérifiée.

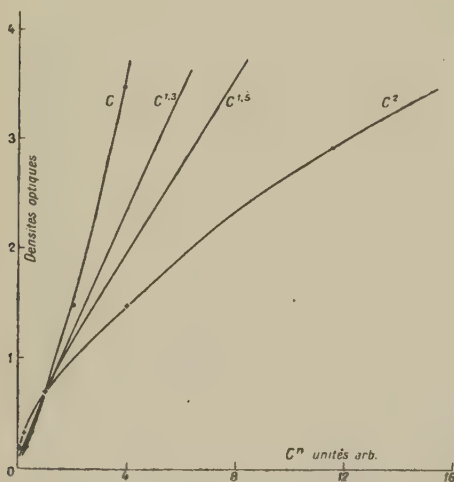


Fig. 4. — Courbes représentant les variations de la densité optique apparente entre les diverses puissances de la concentration raie isolée saturée au centre, pour un intervalle $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$.

Autrement dit, lorsque le centre apporte une contribution de même ordre que les ailes, la loi de Beer se vérifie. Lorsque les ailes sont négligeables, la densité varie moins vite que la concentration; lorsque les ailes l'emportent, la densité varie plus

vite que la concentration. On voit que l'on n'aura jamais une variation de la densité proportionnelle à c^2 , sauf si l'on prend un intervalle $\Delta\nu$ sur le bord de la raie. Par contre, lorsqu'on prendra un intervalle $\Delta\nu$ suffisamment large dans une raie suffisamment intense, on pourra observer des variations

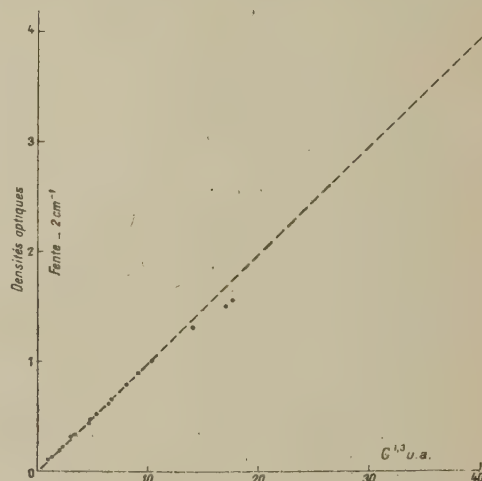


Fig. 4 bis. — Courbe représentant les densités optiques mesurées pour diverses concentrations dans le cas de la raie 5827 Å de la série B de raies du spectre d'absorption du chlorure de chromyle. Cette courbe représente les résultats de M. Kantzer [2].

de la densité comme une puissance de c comprise entre 1 et 2. Ceci pourrait expliquer, en partie au moins, les résultats trouvés par Kantzer qui a montré que dans le cas du chlorure de chromyle,

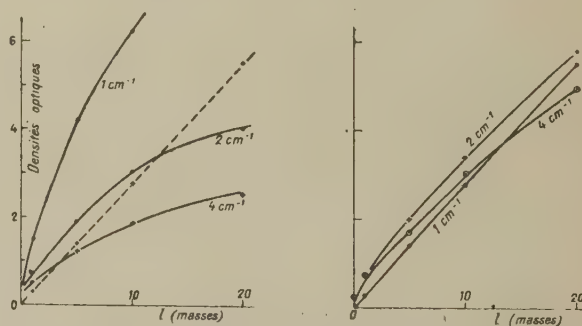


Fig. 5. — Variation de la densité apparente en fonction de la longueur dans le cas de deux raies séparées. A gauche, le pointé a été fait sur un maximum; à droite, sur le minimum entre les raies.

par exemple, la densité optique varie comme $c^{1,3}$ ou $c^{1,5}$ suivant les raies considérées [2]. Nous avons essayé, dans le cas des raies fortes étudiées plus haut, de trouver une telle loi; dans ce but, nous avons tracé (fig. 5) les courbes représentant les variations de D' en fonction de c ; $c^{1,3}$; $c^{1,5}$; c^2 . On

voit sur cette figure que l'on n'obtient jamais une relation linéaire, mais que les courbes correspondant à $c^{1,3}$ et $c^{1,5}$, sont celles qui se rapprochent le plus d'une droite. D'ailleurs, en traçant, pour une raie de la série B du chlorure de chromyle, la courbe représentant D' en fonction de $c^{1,3}$, on ne trouve pas rigoureusement une droite mais une courbe présentant une faible concavité vers le bas; autrement dit, D' varie un peu moins vite que $c^{1,3}$.

Nous allons passer maintenant au cas beaucoup plus complexe d'une bande résoluble. Ici les résultats dépendent également du pouvoir dispersif du spectrographe utilisé par suite de l'empiètement possible des raies les unes sur les autres.

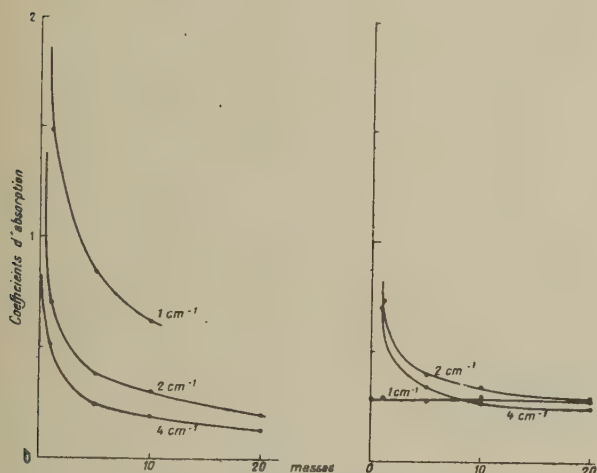


Fig. 6. — Variation du coefficient d'absorption apparent avec la longueur pour deux raies séparées. A gauche, le pointé a été fait sur un maximum; à droite, sur le minimum.

Nous considérerons tout d'abord le cas de deux raies seulement qui peuvent être : 1° séparées, avec deux maxima (distance > la largeur des raies) ou 2° non séparées, avec un maximum situé entre les deux raies (distance < la largeur). Dans le premier cas, lorsque l'on pointe sur une raie, on constate (fig. 5) une variation de D' avec l analogue à celle trouvée pour une raie unique; toutefois la courbe s'écarte moins vite de la proportionnalité de D' à l . Par contre, si l'on pointe au milieu de l'intervalle de deux raies (fig. 6), on constate que, tant que l'intervalle $\Delta\nu$ utilisé est nettement inférieur à la distance des deux raies, la densité apparente D' est proportionnelle à l . Cette proportionnalité se conserve dans le deuxième cas, c'est-à-dire pour le maximum dans le cas où les deux raies ne sont pas séparées. Par conséquent, si l'on pointe sur le maximum avec un intervalle $\Delta\nu$ pas trop grand (< au double de la distance des deux raies) on trouve D' proportionnel à l : l'absorption suit la loi de Lambert.

Envisageons maintenant le cas réel de la bande A,

c'est-à-dire le cas d'une bande formée de groupes de deux raies distantes de 2 cm^{-1} séparés par un intervalle de 6 cm^{-1} environ. Nous avons considéré l'effet de dix raies. On obtient le même résultat que pour une raie unique au centre (fig. 7), c'est-

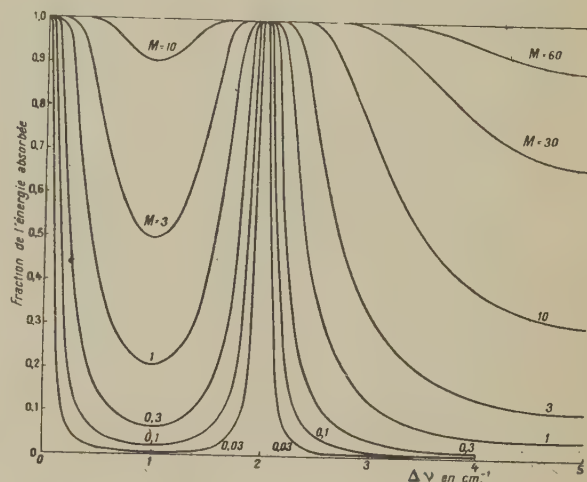


Fig. 7. — Variation de la fraction de l'énergie absorbée avec la fréquence pour diverses masses d'air traversées (exprimées en atmosphères normales) dans le cas de 10 raies de la bande A.

à-dire que k' diminue d'abord très rapidement quand $\Delta\nu$ augmente puis atteint presque un palier pour les grandes masses, palier d'autant plus bas et d'autant plus rapidement atteint que $\Delta\nu$ est plus grand. Ici encore lorsque l'on pointe entre deux raies la loi de Lambert se vérifie mieux.

Variation avec la température des coefficients d'absorption apparents de l'ozone. — On peut se demander si des considérations analogues ne peuvent pas rendre compte des variations des coefficients d'absorption apparents avec la température. A cet égard, le cas de l'ozone étudié par E. Vassy [3] puis par D. Barbier et D. Chalonge [4] paraît particulièrement intéressant. E. Vassy avait étudié les variations des coefficients d'absorption de la bande de Huggins entre $+75^\circ \text{C}$ et -80°C . Il avait trouvé :

1° Que, pour des températures inférieures à la température ambiante, les coefficients des maxima d'absorption restent constants et que, pour des températures supérieures à la température ambiante, ils croissent linéairement avec la température;

2° Que pour les minima, les coefficients d'absorption sont fonction linéaire croissante de la température, les coefficients de proportionnalité étant différents de part et d'autre de la température ambiante;

3° Qu'il y avait quelques discordances, en particulier du côté des courtes longueurs d'onde, entre les résultats obtenus à l'aide de deux spectrographes de dispersion différente [3].

Ces mesures ont été reprises par Barbier et Chalonge dans des conditions expérimentales mieux déterminées. Ces auteurs ont montré que :

1° Les maxima d'absorption ne sont pas indépendants de la température au-dessous de la température ambiante mais passent par un minimum dans cet intervalle;

2° La variation des coefficients n'est pas linéaire avec la température mais approximativement parabolique.

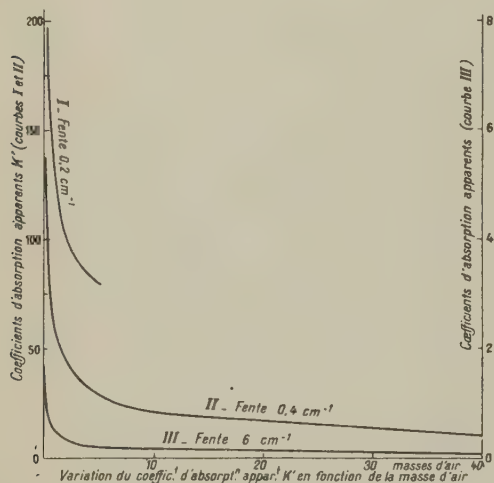


Fig. 8. — Variation du coefficient d'absorption apparent k' avec la longueur absorbante dans le cas de la bande A.

Si nous admettons pour k la formule théorique (2) nous pourrions l'exprimer en fonction de la température. Pour N constant k dépend de la température par l'intermédiaire de γ . Or γ est de la forme $\text{const. } \sigma^2 N \sqrt{\frac{kT}{\mu}}$, le facteur constant étant variable suivant les théories. En tout cas, pour un gaz donné et une concentration moléculaire donnée, on a $\gamma \sim \sqrt{T}$; il en résulte que k prend la forme

$$k = \frac{A}{B \sqrt{T} + \frac{\Delta \nu^2}{\sqrt{T}}}, \quad (4)$$

où A et B sont des facteurs indépendants de la température. La formule (4) montre que la variation de k ne sera pas la même au centre et sur les ailes de la raie :

1° Au centre $k_0 \frac{I}{\sqrt{T}}$,

2° Dans les ailes $k_1 \frac{\sqrt{T}}{\Delta \nu^2}$;

3° Dans la partie intermédiaire k sera représenté par la fonction complexe (4).

Schématiquement la variation de k_0 est illustrée par la courbe I et celle de k_1 par la courbe II (fig. 8).

Nous avons fait les calculs comme précédemment pour la bande atmosphérique A d'après les valeurs numériques données par Childs et déterminé ainsi les coefficients apparents k' .

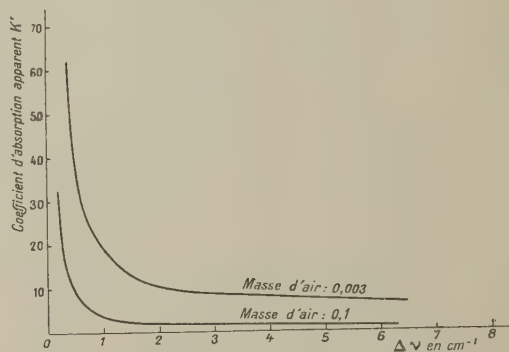


Fig. 9. — Variation du coefficient d'absorption apparent avec l'intervalle $\Delta \nu$ utilisé dans le cas de la bande A.

On constate (fig. 9) que, pour de faibles intervalles $\Delta \nu$, on a bien au centre une courbe de même allure que la courbe I; la pente de cette courbe diminue au fur et à mesure qu'augmente $\Delta \nu$ puis présente un maximum, mais on n'obtient jamais un minimum comme il a été observé pour l'ozone par Barbier et Chalonge. Un tel minimum pourrait se présenter dans la partie intermédiaire de la raie et l'on pourrait alors conclure, de l'existence d'un minimum, que les raies observées sont, en réalité, la résultante de deux raies non séparées. En prenant des intervalles $\Delta \nu$ variables et situés à des distances variables du centre, on trouve (fig. 10) des courbes décroissantes, ou bien des courbes présentant un maximum, un palier ou un point d'inflexion, mais jamais un minimum.

Pour l'obtention d'un tel minimum, il faudrait qu'il y ait, en réalité, superposition d'une courbe du type I à une courbe du type II, c'est-à-dire superposition de l'aile d'une raie au centre de l'autre. Il faut, en outre, que les coefficients d'absorption soient du même ordre de grandeur et les pentes des courbes I et II soient assez voisines. Pour avoir un taux de décroissance du centre d'une raie de même ordre que le taux de croissance de l'aile d'une autre raie, il faut se trouver très loin du centre de cette dernière. En outre, pour que les coefficients relatifs aux deux raies soient du même ordre, il faut que celle qui fournit l'aile soit énormément plus intense que celle qui fournit le centre. Nous

avons fait le calcul par tâtonnement et nous avons trouvé un rapport d'intensité de l'ordre de 15 000. Les nombres ainsi obtenus sont :

Température.	100° K.	200° K.	300° K.	400° K.
Aile	0,0170	0,0241	0,0295	0,0340
Centre	0,0468	0,0384	0,0332	0,0294
k	0,0638	0,0625	0,0627	0,0634

Ceci étant, on peut alors se demander, si, en réalité, la bande de Huggins n'est pas complexe.

comme présentant un fond continu moléculaire dû à la superposition de raies très voisines. Dans ce cas la décroissance de k est beaucoup plus rapide que ne le voudrait la relation en $\frac{I}{\Delta\nu^2}$. Nous l'avons vérifié dans le cas schématique de raies équidistantes d'intensités décroissantes en considérant seulement le fond résultant de l'empiètement des raies. Nous avons fait ce calcul pour une dizaine de raies distantes de 1 cm⁻¹ et dont les coefficients d'absorption maxima sont moitié les uns des autres. On trouve ainsi :

	k	
	bande résoluble.	raie isolée.
5,6	0,0335	0,0335
6,6	0,0192	0,0241
7,6	0,0102	0,0182
8,6	0,0057	0,0142
9,6	0,0040	0,0113

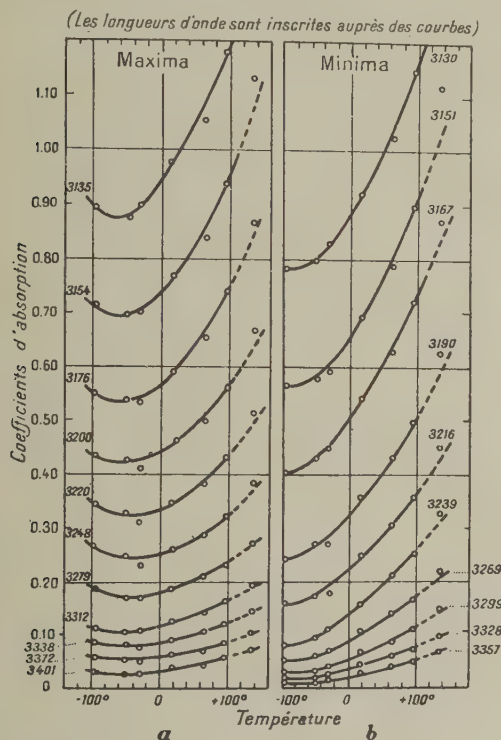


Fig. 10. — Variation avec la température : a, des coefficients des maxima de O₃; b, des coefficients des minima.

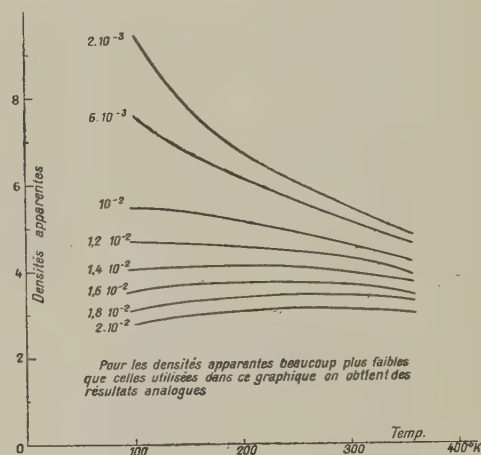


Fig. 11. — Variation avec la température de la densité apparente d'une raie isolée. Les diverses courbes correspondent aux différentes fentes d'analyse utilisées. On obtient des résultats tout à fait analogues en prenant des raies d'absorption dix fois moins intenses par exemple.

On peut penser à l'effet dû à la bande de Hartley qui a son maximum vers 2546 Å et dont le coefficient d'absorption est alors 140, plus de 100 fois plus grand que celui des raies de la bande de Huggins. Cherchons si la bande de Hartley se fait encore sentir dans le domaine de la bande de Huggins. Dans ce but nous avons considéré la bande de Hartley comme une transition électronique pure, c'est-à-dire comme une raie et nous lui avons appliqué la loi de décroissance en $\frac{I}{\Delta\nu^2}$. On trouve ainsi, pour 2900 Å par exemple, un coefficient 22 alors que le coefficient expérimental n'est que 18,8. Cette hypothèse n'est donc pas applicable quantitativement, d'autant plus que l'écart à cette loi augmente au fur et à mesure que $\Delta\nu$ augmente. On doit plutôt considérer la bande de Hartley

Cette comparaison entre la bande de Hartley et la bande schématique que nous avons considérée formant une juxtaposition de raies empiétant largement les unes sur les autres et formant un fond continu apparent serait en faveur de l'absence de spectre réellement continu dans la bande de Hartley.

Même en admettant une décroissance plus rapide que $\frac{I}{\Delta\nu^2}$ on trouve encore que le fond de la bande de Hartley n'est pas négligeable dans la région de la bande de Huggins. En effet, pour 3110 Å, le coefficient d'absorption de la bande de Hartley est encore 1,22. Il est par suite certain que vers 3200 Å il est encore de l'ordre de 0,3 à 0,2 et par suite important puisque le maximum de la bande de

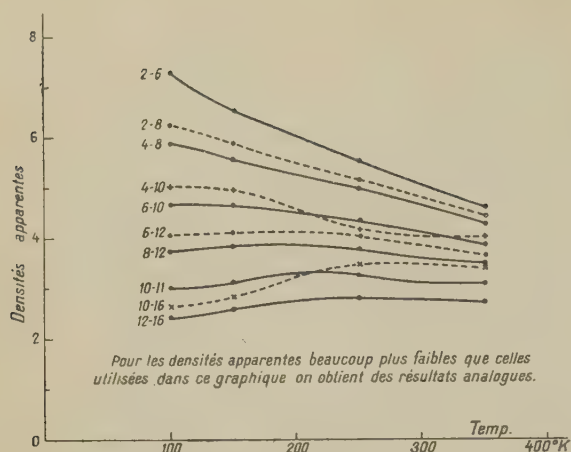


Fig. 12. — Variation avec la température de la densité apparente correspondant à un intervalle $\Delta\nu$ situé sur l'aile de la raie d'absorption. Cette variation correspond à une raie double non résoluble. Les courbes en traits pleins correspondent à un intervalle de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ situé entre 2 et $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à partir du centre de la raie ou bien entre 4 et $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, etc. Les courbes en pointillé correspondent à un intervalle de $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ situé également à diverses distances du centre de la raie. Ici on obtient de même des résultats analogues pour les densités apparentes beaucoup plus faibles que celles utilisées dans ce graphique.

Huggins n'est que de 0,4 dans cette région. La bande de Hartley doit donc constituer une partie importante du fond de la bande de Huggins.

Conclusions. — En ce qui concerne les variations du coefficient d'absorption avec la température on voit que cette variation dépend aussi essentiellement de l'appareillage utilisé. En outre, on voit comment une variation anormale du coefficient d'absorption peut conduire à déceler la complexité d'une bande. On pourrait peut-être tirer de là une méthode permettant d'évaluer l'importance de chaque composante.

Tous ces calculs montrent quelles difficultés réelles on peut rencontrer dans l'interprétation de la variation des densités optiques, en particulier si l'on veut en déduire des variations de longueur absorbante ou de concentration. Ce qui précède met en évidence combien les résultats dépendent du dispositif de mesure employé; néanmoins le calcul montre aussi qu'il n'est pas impossible d'en tenir compte.

Manuscrit reçu le 21 mars 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] W. H. J. CHILDS, *Astrophysical Journal*, 1933, **77**, p. 112.
- [2] M. KANTZER, *Thèse*, Paris, 1942.
- [3] E. VASSY, *Annales de Physique*, 1937, **8**, p. 679.
- [4] D. BARBIER et D. CHALONGE, *Publications de l'Institut d'Astrophysique*, série B, n° 10.

NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION ET D'ABSORPTION ÉLECTRIQUES POUR LA GAMME DES ONDES DÉCIMÉTRIQUES ET MÉTRIQUES

Par JEAN BENOIT.

Laboratoire d'Enseignement de Physique de la Sorbonne.

DEUXIÈME PARTIE.

forme

Chapitre III.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'impédance Z' est constituée par la portion de ligne coaxiale de longueur l' , ayant son extrémité en court-circuit et contenant le diélectrique étudié (fig. 1).

Avec les notations définies au Chapitre II, les constantes de cette portion de ligne sont :

$$R' = R, \quad L' = L, \quad C' = \epsilon' C, \quad G' = C' \omega \operatorname{tg} \delta$$

avec

$$n = \frac{\sqrt{\epsilon'}}{\sqrt{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\delta}{2}}} \quad \text{et} \quad \chi = \operatorname{tg} \frac{\delta}{2}.$$

D'autre part,

$$\alpha' = \frac{2\pi}{\lambda'} = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad \text{et} \quad \beta' = \frac{2\pi}{\lambda'} \operatorname{tg} \frac{\varphi + \delta}{2} = 2\pi \frac{n}{\lambda} \operatorname{tg} \frac{\varphi + \delta}{2}$$

avec

$$\varphi = \frac{R'}{L' \omega} = \frac{R}{L \omega},$$

Z' a pour valeur

$$Z' = Z'_c \operatorname{th} P' l'$$

et Z'_c

$$Z'_c = \sqrt{\frac{L'}{C'}} \sqrt{\frac{\operatorname{tg} \varphi + j}{\operatorname{tg} \delta + j}},$$

qui s'écrit, après substitution,

$$Z'_c = \frac{\sqrt{\frac{L}{C}} \cos \frac{\delta}{2}}{n \sqrt{\cos \varphi}} \left(\cos \frac{\delta - \varphi}{2} + j \sin \frac{\delta - \varphi}{2} \right),$$

d'autre part,

$$Z_c = \sqrt{\frac{L}{C}} \left(1 - j \frac{\varphi}{2} \right).$$

Par conséquent, l'impédance $A + jB = \frac{Z'}{Z_c}$ a la

$$A + jB = \frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n} \left(\cos \frac{\delta}{2} + j \sin \frac{\delta}{2} \right) \times \operatorname{th} \left[\frac{2\pi n l'}{\lambda} \left(\operatorname{tg} \frac{\varphi + \delta}{2} + j \right) \right] \quad (28)$$

en remarquant que $\cos \varphi \neq 1$, puisque $\varphi \leq 10^{-3}$.

Le chapitre précédent nous a montré comment on peut déduire de certaines mesures les valeurs de A et de B . Si donc nous construisons un abaque représentant $A + jB$ pour diverses valeurs de n et χ , le problème de la mesure de n et χ sera résolu.

I. Abaque pour le cas où $\chi \gg \varphi$. — Nous ne nous occuperons pour le moment que du cas où $\operatorname{tg} \frac{\delta}{2} \gg \varphi$, ce qui permet de négliger φ devant δ .

$A + jB$ peut donc s'écrire, sous une forme indépendante des qualités de la ligne de mesure,

$$A + jB = \frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n} \left(\cos \frac{\delta}{2} + j \sin \frac{\delta}{2} \right) \times \operatorname{th} \left[\frac{2\pi n l'}{\lambda} \left(\operatorname{tg} \frac{\delta}{2} + j \right) \right]. \quad (29)$$

Il existe des tables donnant le module et l'argument de $\operatorname{th}(x + jy)$ pour diverses valeurs de x et de y [46], [47]. On pourrait donc calculer ainsi le module et l'argument de $A + jB$. Mais ces calculs sont très laborieux et il s'avère plus pratique de construire l'abaque géométriquement grâce aux propriétés simples que nous allons établir.

1. CONSTRUCTION DE $\operatorname{th}(\beta' l' + j \alpha' l')$. — Posons

$$\operatorname{th}(\beta' l' + j \alpha' l') = R + jX.$$

En développant et identifiant, on obtient

$$\begin{aligned} R - X \operatorname{tg} \alpha' l' \operatorname{th} \beta' l' - \operatorname{th} \beta' l' &= 0, \\ X + R \operatorname{tg} \alpha' l' \operatorname{th} \beta' l' - \operatorname{tg} \alpha' l' &= 0 \end{aligned}$$

et en éliminant entre celles-ci, soit $\operatorname{tg} \alpha' l'$, soit $\operatorname{th} \beta' l'$,

$$R^2 + X^2 - 2 \coth 2 \beta' l' R + 1 = 0 \quad \Gamma_1,$$

$$R^2 + X^2 + 2 \cotg 2 \alpha' l' X - 1 = 0 \quad \Gamma_2.$$

Remarquons qu'on aurait obtenu les mêmes équations en partant de $\coth(\beta' l' + j \alpha' l')$.

Le cercle Γ_1 appartient au faisceau des cercles centrés sur l'axe des R et admettant +1 et -1 comme points de Poncelet. Γ_2 appartient au faisceau orthogonal au précédent (cercles centrés sur l'axe des X et passant par +1 et -1).

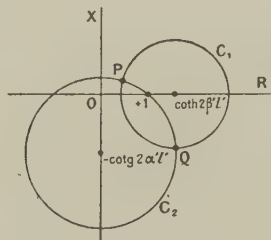


Fig. 11.

Γ_1 et Γ_2 se coupent donc orthogonalement en P et Q. Si P représente $\operatorname{th}(\beta' l' + j \alpha' l')$, Q représente $\coth(\beta' l' + j \alpha' l')$; on a $OP \cdot OQ = 1$ et $\widehat{ROP} = -\widehat{ROQ}$.

Il est donc facile de construire géométriquement $R + jX$ par intersection de ces cercles, pour diverses valeurs de $\beta' l'$, $\alpha' l'$.

2. CONSTRUCTION GÉOMÉTRIQUE DE $A + jB$. — Pour avoir $A + jB$, il reste à multiplier $R + jX$ par

$$\frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n} \left(\cos \frac{\delta}{2} + j \sin \frac{\delta}{2} \right).$$

Il faut donc faire subir aux cercles Γ_1 et Γ_2 une rotation de $\frac{\delta}{2}$ et une homothétie de centre O et de

rapport $\frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n}$.

Par suite, pour une valeur donnée de δ , le transformé Γ'_1 de Γ_1 est un cercle centré sur une droite D_1 faisant un angle $\frac{\delta}{2}$ avec l'axe OR; son centre ω_1 y est situé à une distance

$$O\omega_1 = \frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n} \coth 2 \beta' l'$$

et il appartient au faisceau dont l'un des points de Poncelet est le point T tel que

$$OT = \frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n} \quad (\text{fig. 12}).$$

Le centre ω_2 de Γ'_2 sera sur D_2 perpendiculaire à D_1 et

$$O\omega_2 = -\frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n} \cotg 2 \alpha' l'.$$

D'autre part, Γ'_2 passe par le point T.

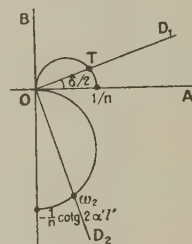


Fig. 12.

Il est facile de voir que, lorsque δ varie, n restant constant, le point T reste, sur le cercle de diamètre $\frac{1}{n}$, tangent en O à OB et que le point ω_2 décrit le cercle tangent en O à OA et de diamètre

$$-\frac{1}{n} \cotg 2 \alpha' l'.$$

L'intersection des cercles Γ'_1 et Γ'_2 donnera $A + jB$.

Remarquons que les cercles Γ'_1 et Γ'_2 étant orthogonaux, leurs points d'intersection sont également sur le cercle Γ'_3 ayant pour diamètre $\omega_1 \omega_2$. Ce cercle sera plus facile à construire que Γ'_1 .

Γ'_1 et Γ'_2 se coupent en deux points, dont l'un seulement représente $A + jB$, le second correspondant au nombre complexe analogue en

$$\coth(\beta' l' + j \alpha' l').$$

Le doute sera facilement levé quand on tracera par continuité une courbe $n = \text{const.}$ Chacune de ces courbes passe, en effet, par un point de l'axe OB ayant pour ordonnée $\frac{1}{n} \operatorname{tg} \alpha' l'$, car pour $\delta = 0$, $A + jB$ est très sensiblement imaginaire pur (à l'angle φ près) et de module $\frac{1}{n} \left| \frac{\operatorname{tg} 2 \pi n l'}{\lambda} \right|$.

En résumé, la construction de l'abaque nécessite les opérations suivantes :

1° Tracer les droites D_1 passant par l'origine et de pente égale à χ pour diverses valeurs de χ allant de 0 à 1.

2° Tracer les droites D_2 passant par l'origine et perpendiculaires aux précédentes.

3° Choissant une valeur de n , tracer le cercle tangent en O à OA et de diamètre $-\frac{1}{n} \cotg 2 \alpha' l'$.

Son intersection avec les droites D_2 fournit les centres ω_2 des cercles Γ_2 .

7° L'un des points d'intersection de Γ_3 et Γ_2 fournit $A + jB$.

Nous constatons que ces constructions nécessitent seulement les calculs des quantités suivantes :

$$2\beta'l' = 2\alpha'l'\chi, \quad f_1 = \cos \frac{\delta}{2} \coth 2\beta'l', \quad f_2 = -\cotg 2\alpha'l'$$

et finalement de $\frac{f_1}{n}$ et $\frac{f_2}{n}$.

En calculant $\beta'l'$, f_1 et f_2 pour diverses valeurs de $\alpha'l'$, on obtient des tableaux numériques utilisables quel que soit $\frac{l'}{\lambda}$. Si l'on se fixe alors le rapport $\frac{l'}{\lambda}$, on déduit de ces tableaux les valeurs de $\frac{f_1}{n}$ et $\frac{f_2}{n}$.

Les abaques reproduits dans la suite ont été tracés avec $\frac{l'}{\lambda} = \frac{1}{20}$.

3. REMARQUES SUR L'ABAQUE OBTENU. — 1° Il est valable, quel que soit λ , la seule hypothèse faite étant que $l' = \frac{\lambda}{20}$ (fig. 13).

Si nous avons choisi $l' = \frac{\lambda}{40}$, toutes les courbes $n = \text{const.}$ eussent été localisées dans le quadrant supérieur, mais elles eussent été presque confondues pour les petites valeurs de n .

2° On trouvera en appendice quelques précisions sur le réseau des courbes n et χ .

4. RECHERCHE DE n ET χ SUR L'ABAQUE N° 1. — C'est sur l'abaque qui vient d'être tracé que l'on aura à exécuter, lors d'une mesure, la construction des cercles C_1 et C_2 définis au paragraphe 4 du chapitre précédent. Or, le simple examen du réseau de courbes montre que, dans la majorité des cas, il est très malaisé de dessiner le cercle C_2 , parce que son rayon est grand à l'échelle de l'abaque. Ceci nous a incité à opérer une transformation géométrique qui rendra l'obtention de n et de χ plus commode, tout en bénéficiant d'une grande échelle sur l'abaque n° 1.

Invertissons la figure 8 en prenant comme pôle le point $+1$ et comme puissance 1. Un cercle C_1 a pour transformé une droite C'_1 passant par le point O' d'abscisse $\frac{1}{2}$ et ayant pour pente $\frac{2}{F_1}$ en valeur algébrique. Or $\frac{2}{F_1} = \frac{\tg 4\pi L}{\lambda}$. C'_1 fait donc, avec l'axe des A , un angle égal à $\frac{4\pi L}{\lambda}$.

Quant au cercle C_2 , qui est orthogonal à tous les cercles du type C_1 , il se transforme en un cercle C'_2 ayant O' pour centre. Son rayon R' est calculable en fonction de F_2 . En effet, nous avons, sur la

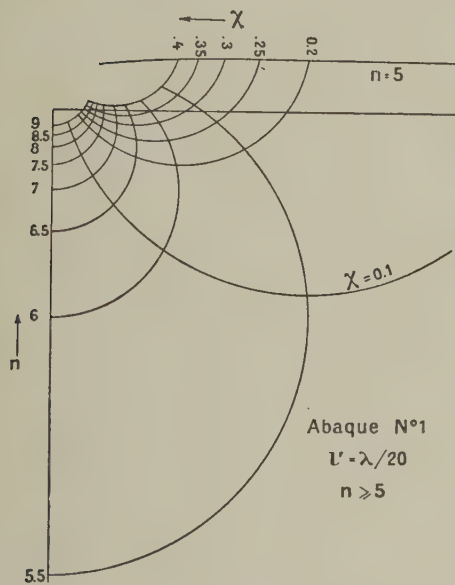
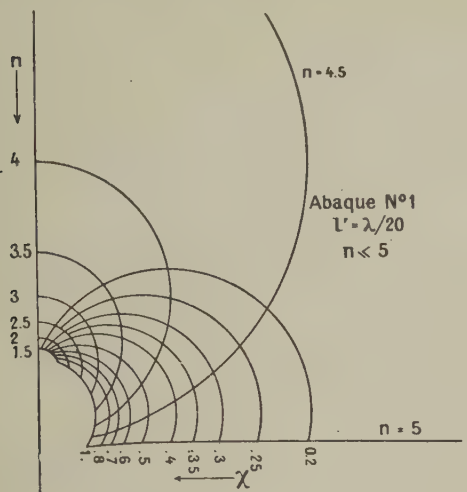


Fig. 13.

4° Pour la valeur de n choisie, tracer le cercle tangent en O à $O\beta$ et de diamètre $\frac{1}{n}$. Son intersection avec les droites D_1 fournit les points T .

5° Pour chaque valeur de χ , tracer le cercle Γ_2 de centre ω_2 passant par T .

6° Tracer le cercle Γ_3 correspondant, qui passe par l'origine et a pour diamètre le segment $\omega_1\omega_2$ (ω_1 étant situé sur D_1 à une distance $\overline{O\omega_1} = \frac{\cos \frac{\delta}{2}}{n} \coth 2\beta'l'$).

figure 14,

$$\overline{PU} \cdot \overline{PU'} = 1, \quad \overline{PT} \cdot \overline{PT'} = 1,$$

$$\overline{U'T'} = \overline{U'P} + \overline{PT'} = -\frac{1}{\overline{PU}} + \frac{1}{\overline{PT}},$$

d'où

$$\overline{U'T'} = \frac{\overline{OU} - \overline{OT}}{1 + \overline{OU} \cdot \overline{OT} - (\overline{OU} + \overline{OT})}.$$

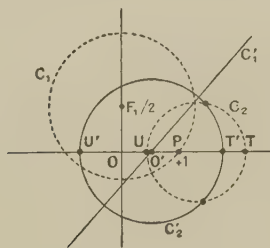


Fig. 14.

Or, comme C_2 est orthogonal au cercle de centre O et de rayon r , on a

$$\overline{OU} \cdot \overline{OT} = 1$$

et, d'autre part,

$$\overline{OU} + \overline{OT} = F_2, \quad \text{puisque} \quad \overline{OO_2} = \frac{F_2}{2}.$$

Par suite, en remarquant que $|F_2| \geq 2$,

$$|\overline{OU} - \overline{OT}| = \sqrt{F_2^2 - 4}$$

et

$$|1 + \overline{OU} \cdot \overline{OT} - (\overline{OU} + \overline{OT})| = |F_2 - 2|.$$

Finalement, le rayon de C_2 est donc

$$R' = \frac{1}{2} \sqrt{\left| \frac{F_2 + 2}{F_2 - 2} \right|}, \quad (30)$$

ce qui nous met en mesure de construire facilement C_2 . Dans le domaine utile de nos mesures, R' restera compris entre 0,5 et 0,8. Nous ne serons donc pas gênés pour tracer C_2 .

Pour éviter de surcharger l'abaque n° 1 par les constructions de la droite C_1 et du cercle C_2 , nous effectuons celles-ci sur une feuille transparente superposée à cet abaque et portant les indications suivantes (fig. 15) :

a. Points O' et P ;

b. Un cercle de centre O' et gradué en valeurs de $\frac{\Delta L}{\lambda}$.

Pratiquement, on cherche, en effet, d'abord une résonance de rang K en remplaçant le diélectrique

inconnu par de l'air. A ce moment, on a (fig. 1)

$$L_0 + L' = K \frac{\lambda}{2}.$$

Puis on introduit le diélectrique et l'on mesure le raccourcissement ΔL nécessaire pour retrouver la $K^{\text{ème}}$ résonance. On a alors

$$L = L_0 - \Delta L = K \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{20} - \Delta L.$$

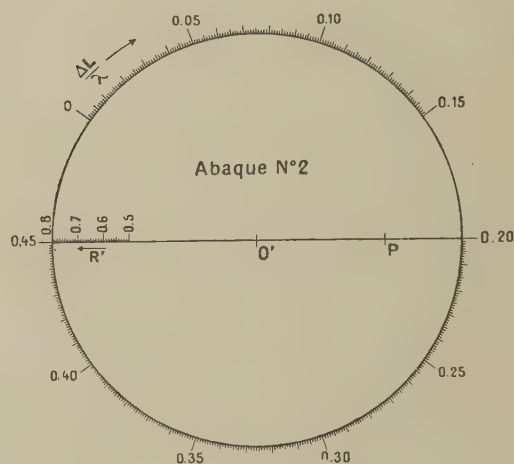


Fig. 15.

Ainsi, l'angle $\frac{4\pi L}{\lambda}$ fait par la droite C_1 avec l'axe des A est $2K\pi - \frac{\pi}{5} - \frac{4\pi \Delta L}{\lambda}$. L'échelle des ΔL a été tracée en prenant l'angle $\frac{\pi}{5}$ comme origine. Une droite C_1 s'obtiendra donc simplement en joignant O' au point de l'échelle qui représente le $\frac{\Delta L}{\lambda}$ observé.

5. EXPRESSION DE R' EN FONCTION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES. — Nous avons vu que, en posant

$$\text{th } b = \frac{K\pi\varphi}{2} \frac{I_0}{I} \quad \text{et} \quad \text{th } c = 2\pi\varphi \frac{L}{\lambda},$$

F_2 peut s'écrire

$$F_2 = \frac{2}{\text{th}(2b - c)}.$$

On en déduit, par un calcul aisé,

$$\frac{F_2 + 2}{F_2 - 2} = \left(\frac{1 + \text{th } b}{1 - \text{th } b} \right)^2 \frac{1 - \text{th } c}{1 + \text{th } c}$$

et, par conséquent,

$$R' = \frac{1}{2} \frac{1 + \text{th } b}{1 - \text{th } b} \sqrt{\frac{1 - \text{th } c}{1 + \text{th } c}}.$$

Or, pour mesurer I , nous utiliserons un thermocouple; les indications Y du galvanomètre, branché sur le second bras du couple, seront donc proportionnelles à I^2 . Par suite, en observant que $\text{th } c$ est très petit,

$$R' = \frac{1}{2} \frac{1 + \frac{K\pi\varphi}{2} \sqrt{\frac{Y_0}{Y}}}{1 - \frac{K\pi\varphi}{2} \sqrt{\frac{Y_0}{Y}}} \left(1 - 2\pi\varphi \frac{L}{\lambda}\right). \quad (34)$$

La plus petite valeur de R' , lisible convenablement sur l'abaque n° 2, est 0,501, ce qui correspond à $\frac{Y_0}{Y} = 4$ environ pour φ de l'ordre de 0,001 et $K = 4$.

Lorsque $\frac{Y_0}{Y}$ est très voisin de 1, ce qui arrive lorsque A est beaucoup plus petit que B , R' est très voisin de $\frac{1}{2}$. Les abaques nos 1 et 2 deviennent alors inutilisables. C'est pourquoi nous examinerons plus loin ce cas sous un autre point de vue.

6. CONDUITE D'UNE MESURE DE n ET χ . — Finalement, la suite des opérations se résume comme suit (en supposant φ et λ déterminés au préalable une fois pour toutes).

1° Nous cherchons la $K^{\text{ième}}$ résonance de courant, la longueur l' étant occupée par de l'air; nous notons le maximum Y_0 du courant à ce moment.

2° Nous introduisons le diélectrique dans le tronçon de ligne de longueur l' et cherchons de quelle quantité ΔL il faut raccourcir celle-ci pour retrouver la $K^{\text{ième}}$ résonance. Nous notons également le maximum Y du courant.

3° Nous calculons R' d'après la formule (31), connaissant K , φ , λ , $\frac{Y_0}{Y}$ et sachant que $L = L_0 - \Delta L$, c'est-à-dire

$$L = K \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{20} - \Delta L.$$

4° Sur l'abaque n° 2, nous joignons O' au point représentant, sur le cercle gradué, le $\frac{\Delta L}{\lambda}$ observé.

Nous traçons ensuite le cercle de centre O' et de rayon R' . Nous cherchons l'inverse du point d'intersection convenable de ce cercle avec la droite précédente, en prenant pour pôle le point P et comme puissance 1. Superposant exactement l'abaque transparent n° 2 sur l'abaque n° 1, nous lisons, sur ce dernier, les valeurs n et χ correspondant au point obtenu.

5° Nous vérifions dans chaque cas d'espèce que le point obtenu sur l'abaque n° 1 se trouve bien dans le domaine de validité défini au Chapitre II, paragraphe 6.

7. REMARQUE SUR LA SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE. — Avec $l' = \frac{\lambda}{20}$, le maximum de sensibilité se trouve situé, d'après l'examen de l'abaque n° 1, dans le domaine des indices n allant de 3,5 à 7 environ. Mais on pourrait, en choisissant convenablement la valeur de l' , situer ce maximum à l'endroit désiré.

En particulier, il se trouvera déplacé vers les grands indices si l'on opère avec une longueur $l' = \frac{\lambda}{40}$.

Pour les indices inférieurs à 3, on aurait intérêt, au contraire, à augmenter l' .

II. Abaques pour le cas où $A \ll B$. — L'abaque n° 1 montre que si $A \ll B$, on a certainement $\chi < 0,1$. Nous ne négligerons plus φ devant δ . La formule générale (28) donnant $A + jB$ s'écrit cette fois

$$A + jB = \frac{1}{n} \left(1 + j\frac{\delta}{2}\right) \text{th}(\beta' + j\alpha')l'.$$

Or

$$\begin{aligned} \text{th}(\beta' + j\alpha')l' &= \frac{\text{th } \beta' l' + j \text{tg } \alpha' l'}{1 + j \text{th } \beta' l' \text{tg } \alpha' l'} \\ &= \text{tg } \alpha' l' \frac{1 + \left(\frac{\text{th } \beta' l'}{\text{tg } \alpha' l'}\right)^2}{\frac{2 \text{th } \beta' l'}{\sin 2\alpha' l'} + j(\text{th}^2 \beta' l' - 1)}. \end{aligned}$$

Utilisons encore une longueur $l' = \frac{\lambda}{20}$ de diélectrique et bornons-nous au cas où $\beta' l' \leq 0,02$, c'est-à-dire où $n\delta \leq \frac{0,4}{\pi}$.

On peut ainsi confondre $\text{th } \beta' l'$ avec $\beta' l'$ et négliger $(\beta' l')^2$ et $\left(\frac{\beta' l'}{\text{tg } \alpha' l'}\right)^2$ devant l'unité, car la plus petite valeur de $\text{tg } \alpha' l'$ sera 0,325. Appelons f le rapport $\frac{2\alpha' l'}{\sin 2\alpha' l'}$; on trouve finalement

$$A = \frac{\text{tg } \alpha' l'}{n} \frac{f \frac{\varphi + \delta}{2} - \frac{\delta}{2}}{1 + f^2 \left(\frac{\varphi + \delta}{2}\right)^2},$$

$$B = \frac{\text{tg } \alpha' l'}{n} \frac{1 + f \frac{\varphi + \delta}{2} \frac{\delta}{2}}{1 + f^2 \left(\frac{\varphi + \delta}{2}\right)^2}.$$

Pour $l' = \frac{\lambda}{20}$, la plus grande valeur absolue de f est voisine de 10 (pour $n = 5,5$ et $n = 9$ environ). Avec la condition $n\delta \leq \frac{0,4}{\pi}$ imposée plus haut, on trouve que les termes en δ^2 , $\varphi\delta$ sont négligeables devant l'unité. Par suite, il reste

$$A = \frac{\text{tg } \alpha' l'}{n} \left[\frac{2\alpha' l'}{\sin 2\alpha' l'} \frac{\varphi + \delta}{2} - \frac{\delta}{2} \right], \quad B = \frac{\text{tg } \alpha' l'}{n}.$$

Les conditions générales (17) s'écrivent, dans le

cas présent,

$$\frac{B^2 - 1}{B} = F_1 \quad \text{et} \quad \frac{B^2 + 1}{A} = F_2,$$

d'où

$$\left. \begin{aligned} \frac{\frac{\operatorname{tg}^2 \alpha' l'}{n^2} - 1}{\frac{\operatorname{tg} \alpha' l'}{n}} &= \frac{1 - \operatorname{tg}^2 2\pi \frac{L}{\lambda}}{\operatorname{tg} 2\pi \frac{L}{\lambda}}, \\ \frac{\frac{\operatorname{tg}^2 \alpha' l'}{n^2} + 1}{\frac{\operatorname{tg} \alpha' l'}{n} \left[\frac{2\alpha' l'}{\sin 2\alpha' l'} \frac{\varphi + \delta}{2} - \frac{\delta}{2} \right]} &= F_2. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Voyons les conséquences de ces relations.

1. MESURE DE n . — De la première on tire, en remplaçant α' par $2\pi n \frac{l'}{\lambda}$,

$$\operatorname{tg} 2\pi \frac{L}{\lambda} = -\frac{1}{n} \operatorname{tg} 2\pi n \frac{l'}{\lambda}. \quad (33)$$

On voit donc que la longueur de résonance est indépendante des pertes, ce qui était à prévoir

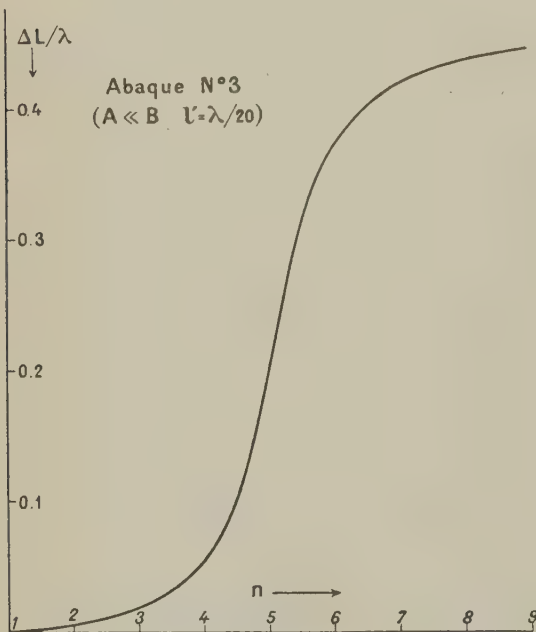


Fig. 16.

d'après l'abaque général n° 1, puisque, pour une courbe n donnée, le cercle C_1 reste très sensiblement le même pour des points voisins de l'axe des ordonnées et que, par suite, $\frac{F_1}{2}$ reste bien le même.

Nous avons tracé, à partir de la relation (33), l'abaque n° 3 donnant les indices n en fonction de la différence ΔL entre la longueur de résonance en présence du diélectrique et celle en l'absence de celui-ci. Cet abaque a été établi comme les précédents pour $l' = \frac{\lambda}{20}$. Il peut servir pour une longueur d'onde quelconque. La partie $n \leq 3$ a été tracée à plus grande échelle sur l'abaque n° 4. On y voit que les ΔL sont de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre seulement dans le cas de $\lambda = 16$ cm par exemple.

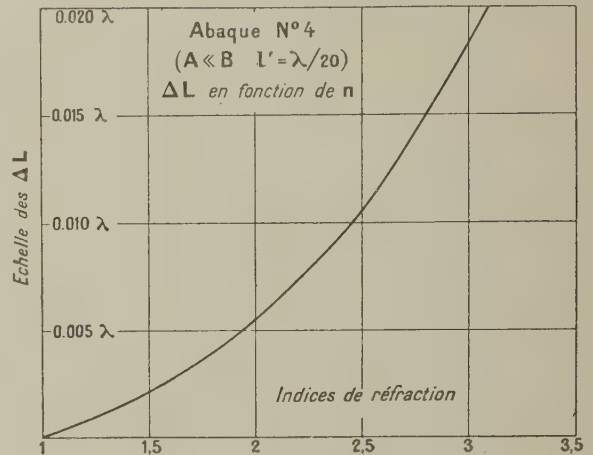


Fig. 17.

Le domaine de validité de la théorie définie au Chapitre II est ici tel que $B < 0$ et $0 < B \leq 20$, ce qui limite l'intervalle de mesure à $n > 5$ et $1 \leq n \leq 4,95$ environ. Seule l'expérience pourra nous dire ce que valent les résultats obtenus lorsque n se trouve hors de ces limites.

Notons enfin que l'examen de l'abaque n° 2 suggère des remarques identiques à celles faites précédemment au sujet de la sensibilité des mesures.

2. MESURE DE χ . — L'égalité (32) s'écrit en se servant de (33)

$$\chi \left(\frac{2\alpha' l'}{\sin 2\alpha' l'} - 1 \right) + \frac{\varphi}{2} \frac{2\alpha' l'}{\sin 2\alpha' l'} = \frac{-1}{\sin 4\pi \frac{L}{\lambda}} \cdot \frac{2}{F_2}. \quad (34)$$

Or, nous savons que

$$F_2 = \frac{2}{\operatorname{th}(2b - c)}$$

avec

$$\operatorname{th} b = \frac{K\pi\varphi}{2} \sqrt{\frac{Y_0}{Y}} \quad \text{et} \quad \operatorname{th} c = 2\pi\varphi \frac{L}{\lambda};$$

d'autre part, $\frac{Y_0}{Y}$ ne sera pas, en général, dans le cas $A \ll B$ supérieur à 8, K sera au plus égal

à 4 et φ sera de l'ordre de 10^{-3} , de sorte qu'on peut écrire

$$\frac{2}{F_2} = 2\pi\varphi \left(\frac{K}{2} \sqrt{\frac{Y_0}{Y}} - \frac{L}{\lambda} \right).$$

En posant

$$L = K \frac{\lambda}{2} - M, \quad m = -\sin \left(\pi \frac{L}{\lambda} \left(\frac{2\alpha' l'}{\sin 2\alpha' l'} - 1 \right) \right)$$

et

$$p = -\sin \left(\pi \frac{L}{\lambda} \frac{2\alpha' l'}{\sin 2\alpha' l'} \right),$$

la relation (34) donne

$$\frac{2\chi}{\varphi} = \left[2K\pi \left(\sqrt{\frac{Y_0}{Y}} - 1 \right) - p + \frac{4\pi M}{\lambda} \right] \frac{1}{m}. \quad (35)$$

Finalement, on voit donc que, ayant mesuré n , on pourra calculer m , p , $\frac{4\pi M}{\lambda}$ et déduire de la mesure de $\frac{Y_0}{Y}$, la valeur de χ d'après la relation (35).

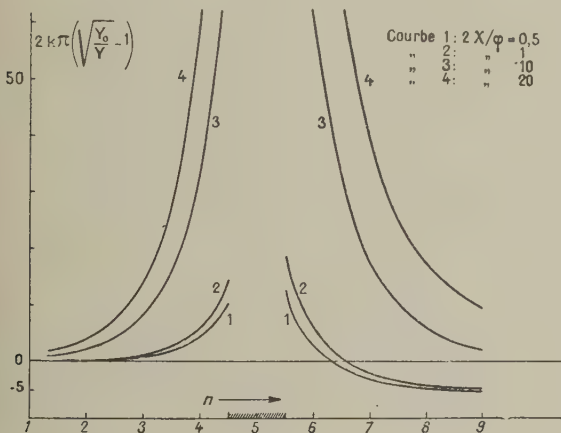


Fig. 18.

La figure 18 montre l'allure de quelques courbes $\chi = \text{const.}$ représentant la valeur de

$$2K\pi \left(\sqrt{\frac{Y_0}{Y}} - 1 \right)$$

tirée de (35), en fonction de n ; nous avons jugé inutile, pour la suite, d'effectuer les calculs nécessaires au tracé des portions de courbe relatives à n compris entre 4,5 et 5,5. (signalons simplement l'existence d'un maximum pour $n=5$). Cette figure nous suggère deux remarques.

Premièrement, pour les plus petites valeurs de χ et pour de grands indices n , il arrive que la fonction soit négative, donc que $\frac{Y_0}{Y}$ soit inférieur à 1. Ceci

signifie que la résonance en présence du diélectrique avec pertes est plus aiguë qu'en son absence. Ce fait n'a rien de paradoxal, car l'introduction du diélectrique à indice élevé nous amène à raccourcir notablement la ligne et il peut fort bien arriver que les pertes dues au diélectrique soient compensées ou même surcompensées par la diminution des pertes dans le cuivre à la suite du raccourcissement de la ligne.

Deuxièmement, pour une erreur relative donnée sur $\frac{Y_0}{Y}$, l'erreur absolue sur l'ordonnée des courbes et, par suite, sur χ , sera d'autant plus petite que K est plus petit. On aura donc intérêt à choisir une résonance de rang faible pour mesurer les plus petits χ .

Nous n'avons pas tracé d'abaque sur le modèle de la figure 18, car il faudrait dessiner un grand nombre de courbes intermédiaires et les échelles nécessaires sont très différentes suivant la valeur de χ . Nous avons préféré donner, sur l'abaque n° 5, les valeurs de $\frac{1}{m}$ et de $p - \frac{4\pi M}{\lambda}$ en fonction de n . On calculera donc χ d'après la formule (35) connaissant φ et $\frac{Y_0}{Y}$.

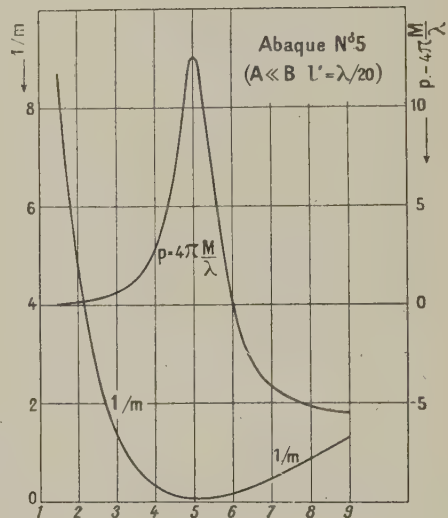


Fig. 19.

3. REMARQUE. — Nous avons vu que, pour que les approximations faites soient valables, il faut $n\delta \leq \frac{0,4}{\pi}$. Par suite, pour $n=9$ par exemple, les mesures devront être limitées à $\delta < 150 \cdot 10^{-4}$. Pour des δ plus forts, on devra se servir des abaques nos 1 et 2.

En réalité, il suffisait, dans la théorie du début

de cette partie, de s'arranger pour que $\operatorname{tg} \alpha' l'$ soit grand devant $\beta' l'$, et $\sin 2 \alpha' l'$ pas trop petit devant $2 \beta' l'$; on aurait pu, par exemple, adopter $\alpha' l' = \frac{\pi}{3}$ et $\beta' l' < 0,03$, c'est-à-dire $\frac{l'}{\lambda} = \frac{1}{6n}$ et $\frac{\pi}{3} \times \frac{\varphi + \delta}{2} < 0,03$ ou $\delta < 600 \cdot 10^{-4}$. Pour les forts indices, on serait donc ainsi conduit à choisir l' inférieur à la valeur $\frac{\lambda}{20}$ adoptée jusqu'ici, conclusion qui se trouve aller de pair avec une augmentation de la sensibilité signalée plus haut. Pour les faibles indices, on devrait, au contraire, choisir $l' > \frac{\lambda}{20}$ et nous avons vu que la sensibilité est en même temps accrue.

Appendice. — Nous ferons les quelques remarques suivantes sur l'abaque n° 1 (seules les courbes principales sont reproduites sur la figure 13).

1. Pour $n \leq 5$, les courbes $n = \text{const.}$ ont une ordonnée à l'origine positive. Pour $n > 5$, l'ordonnée à l'origine est négative. Toutes ces courbes sont assimilables, dans la région $0 \leq \chi \leq 0,4$ à un cercle centré sur l'axe des ordonnées, avec une précision supérieure à celle du graphique (qui est, elle-même, de 0,004 unité par millimètre sur le graphique original).

2. Pour $n = 5$, la construction générale est inutilisable. Mais, dans ce cas, on a

$$A + jB = -\frac{\cos \frac{\delta}{2}}{5} \left(\cos \frac{\delta}{2} + j \sin \frac{\delta}{2} \right) \coth \left(\frac{\pi}{2} \operatorname{tg} \frac{\delta}{2} \right),$$

ceci montre que l'argument de $A + jB$ est alors précisément $\frac{\delta}{2}$. Lorsque χ est très petit, $A + jB$ prend la forme

$$\frac{2 \cos^2 \frac{\delta}{2}}{5 \pi \sin \frac{\delta}{2}} + j \frac{2}{5 \pi} \cos^2 \frac{\delta}{2};$$

par suite, si χ tend vers zéro, A devient infini et B tend vers $\frac{2}{5 \pi}$. Cette asymptote est d'ailleurs pratiquement atteinte dès $\chi = 0,3$.

3. En traçant une courbe $\chi = \text{const.}$, on remarque que, dans toute la région $n \leq 5$, elle est assimilable à un cercle. Dans la région $5 < n \leq 7,5$, c'est aussi un cercle dont le centre est extrêmement voisin du précédent. Les centres des cercles $\chi = \text{const.}$ se répartissent sur une parallèle à l'axe des abscisses.

4. Pour obtenir une courbe n intermédiaire entre celles calculées, il suffit de calculer $\frac{1}{n}$ et

$$\frac{f_2}{n} = -\frac{1}{n} \cotg \frac{2 \pi n}{10}.$$

On est alors en mesure d'exécuter les opérations 3 et 4 indiquées paragraphe 2, Chapitre III, et de tracer la série des cercles Γ'_2 qui coupent chaque courbe χ en un point de la courbe n cherchée.

5. Pour obtenir des courbes χ intermédiaires entre celles calculées, il suffit de graduer chaque courbe n calculée en traçant les droites D_1 et D_2 nécessaires et en construisant seulement la série des cercles Γ'_2 qui coupent la courbe n aux points cherchés.

6. Cette construction n'offre aucune précision pour

$$\chi < 0,2, \quad n < 5$$

et

$$\chi < 0,1, \quad n > 5.$$

La graduation des courbes n dans cette région est faite par simple calcul de l'argument τ de $\operatorname{th} (\beta' + j \alpha') l'$ auquel on ajoute $\frac{\delta}{2}$ pour avoir celui de $A + jB$. On utilise, pour ce calcul, la formule

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{\sin 2 \alpha' l'}{\sin 2 \beta' l'}.$$

7. Les courbes $n > 5$ n'ont pas été poussées plus loin que $\chi = 0,4$, car elles entrent déjà pour cette valeur dans la zone interdite.

Chapitre IV.

Nous réserverons un chapitre spécial à la description des lignes coaxiales de mesure, de leur couplage à l'émetteur et du dispositif indicateur de courant; nous nous bornerons dans ce chapitre à l'examen des appareils auxiliaires que nous avons eu à construire.

I. Les oscillateurs. — On sait aujourd'hui émettre de diverses manières les ondes ultra-courtes entretenues, ce qui évite les erreurs graves commises autrefois par des chercheurs qui utilisaient des ondes amorties.

Nous avons utilisé des magnétrons de la Société Française Radio-électrique à anodes divisées en plusieurs segments [31].

Rappelons rapidement le principe du magnétron [32]. C'est une diode dont le filament est disposé parallèlement à un champ magnétique uniforme. L'anode est portée à un potentiel positif. Les électrons émis par le filament décrivent alors, dans chaque section droite du cylindre anodique, des trajectoires circulaires. A partir d'une certaine valeur du champ et pour un courant anodique convenable, il peut s'établir des oscillations entretenues de très courte période.

Certains de nos magnétrons étaient à chauffage direct (4 V-5,6 A) et fonctionnaient avec une tension anodique de l'ordre de 1 200 V et un champ magnétique d'environ 550 gauss. Nous les avons abandonnés, car le filament, directement exposé au retour des trajectoires électroniques, subit une usure rapide aggravée par l'effort assez grand exercé par le champ sur le courant traversant le filament.

Les magnétrons SFR à chauffage indirect (6 V-1,8 A) sont d'un fonctionnement beaucoup plus durable et plus stable (les fluctuations du courant filament ayant beaucoup moins d'influence sur le courant anodique). C'est la cathode qui subit le bombardement du retour des trajectoires électroniques; le filament est donc protégé.

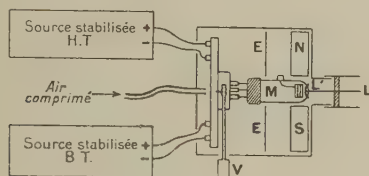


Fig. 20.

La figure 20 représente schématiquement le montage d'un magnétron dans son coffret métallique. Le champ magnétique doit être absolument fixe pour que l'amplitude de l'oscillation soit constante; il est donc produit par un aimant permanent NS en acier au nickel-aluminium. Le champ obtenu est de 750 gauss dans un entrefer de 40 mm de large et il est uniforme dans tout le volume occupé par les électrodes du tube, c'est-à-dire à travers un cylindre de 15 mm de diamètre environ et de 15 mm de long. On peut en régler l'intensité par des shunts magnétiques. Une vis tangente V permet de faire tourner le support du tube autour de son axe. Il est ainsi possible de régler l'orientation du filament par rapport au champ de façon que la puissance de l'oscillation soit maxima.

L'émission se fait par l'extrémité L d'une ligne LL' couplée au tube à l'intérieur du coffret métallique. Certains magnétrons possèdent une ligne directement couplée à l'anode à l'intérieur de l'ampoule; la ligne LL' est alors raccordée à celle-ci.

Pour régler l'oscillateur, nous ajustons la tension anodique de façon que le courant anodique soit de 30 mA, lorsque le filament est alimenté sous sa tension normale de 6 V et le champ étant de l'ordre de 500 gauss. Puis on règle l'orientation du filament de façon à avoir le maximum de puissance haute fréquence (constatée avec une lampe au néon connectée en L). On modifie ensuite la valeur du champ (par shunt magnétique) en retouchant

chaque fois la tension anodique de façon que le courant anodique reste compris entre 35 et 30 mA, jusqu'à ce que le rendement soit optimum. Finalement, on règle la position de l'écran mobile E à l'intérieur du coffret de manière que la puissance émise soit maxima.

Un courant d'air comprimé évite un échauffement exagéré à l'intérieur du coffret.

II. Sources et stabilisateurs. — La stabilité des sources d'alimentation est une condition extrêmement importante pour la fidélité des mesures, celles-ci durant plusieurs heures. Aussi ne nous semble-t-il pas inutile de décrire en détail les divers appareils que nous avons construits dans ce but.

1. STABILISATEUR DE HAUTE TENSION ANODIQUE.

— La tension anodique des oscillateurs (fournie par un redresseur à deux valves et convenablement filtrée) doit être constante à 0,1 pour 100 près au moins pour que la puissance H. F. soit stable.

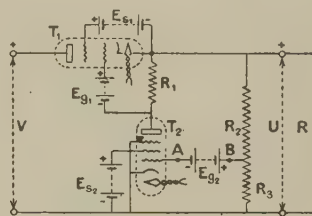


Fig. 21.

Nous avons monté un stabilisateur d'après le principe indiqué par Neher [33], [34], en y apportant divers perfectionnements. Le schéma de fonctionnement est représenté par la figure 21.

La grille d'une pentode T_2 est reliée à une fraction de la tension de sortie prélevée sur un système de résistances R_2R_3 ; comme cette tension est positive, il est nécessaire de disposer, entre A et B, une source de force électromotrice E_{s1} constante, connectée de façon à ramener la tension de polarisation de la pentode à sa valeur négative normale.

Une triode T_1 (ou mieux une pentode) se trouve en série entre l'entrée et la sortie. La polarisation de sa grille est commandée par la pentode T_2 . Cette dernière constitue avec la résistance R_1 (sur laquelle se trouve en parallèle la résistance du circuit de grille de T_1), un étage amplificateur de gain μ . Dès lors, toute variation ΔU de la tension de sortie produite par une variation ΔV à l'entrée, se traduit par une variation $-\mu \frac{R_3}{R_2 + R_3} \Delta U$ de la tension aux bornes de R_1 .

Soient alors K_1 et ρ_1 le coefficient d'amplification

car le courant écran atteindrait alors une valeur dangereuse quand V est nulle.

Afin que le rapport $\frac{R_3}{R_2 + R_3}$ reste bien fixe, les résistances R_2 et R_3 sont toutes bobinées et d'une puissance largement supérieure à celle absorbée en service permanent. D'autre part, le réglage de la tension de sortie U se fait en changeant la valeur de ce rapport (par le commutateur C_m et le rhéostat R_h), ce qui a pour effet de modifier la polarisation de T_2 et, par suite, la différence de potentiel $V - U$ aux bornes de T_1 , donc U .

Enfin, le condensateur C permet d'éliminer totalement toutes les fluctuations instantanées de U , qu'il transmet directement aux grilles des 6 C 6.

Finalement, cet appareil fonctionne entièrement sur le secteur alternatif, grâce aux perfectionnements que nous venons de décrire. En voici brièvement les performances observées expérimentalement :

1° Coefficient d'atténuation $a < \frac{1}{4300}$ pour U voisin de 1 000 V (cf. fig. 23).

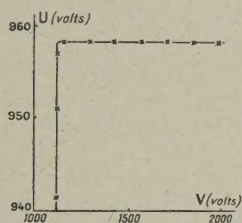


Fig. 23.

2° Résistance interne inférieure à 7 Ω .

3° Variation de 0,3 V pour $U = 1\,000$ V quand la tension du secteur alternatif varie de 5 pour 100. Mais des fluctuations rapides du secteur atteignant 20 pour 100 sont sans effet sur U .

4° Après 45 min de fonctionnement, dérive horaire inférieure à 0,1 V sur 1 000 V; fluctuations inférieures à 0,1 V.

Cet appareil a donné toutes satisfactions pour l'alimentation des oscillateurs. Afin de contrôler, à chaque instant, la constance du courant anodique des oscillateurs, nous mettions en série avec ceux-ci une résistance de 4 Ω aux bornes de laquelle était branché un potentiomètre MECI du type ESPH, capable de mesurer un volt à 0,1 mV près.

La nature de la source E_{g_2} a été jusqu'ici brièvement indiquée. En voici maintenant les détails de réalisation.

2. STABILISATEURS DE TENSIONS CONTINUES DE VALEUR MOYENNE. — La caractéristique $U = f(i)$

d'un tube à néon monté en série avec une résistance R a l'allure représentée sur la figure 24. Le prolongement de la partie rectiligne donne une tension u_0 . Le tube est donc équivalent à une force contre-électromotrice fixe u_0 en série avec une résistance interne ρ (donnée par la pente de la caractéristique).

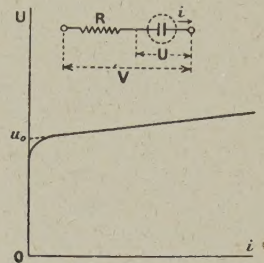


Fig. 24.

Si V est la tension continue appliquée, on trouve qu'une variation dV entraîne une variation

$$dU = \frac{\rho}{R + \rho} dV$$

en admettant que u_0 est constante. U serait donc parfaitement stable si ρ était nulle (évident d'ailleurs sur le graphique). Cette conclusion resterait valable si l'on faisait débiter U sur une résistance branchée à ses bornes.

En réalité, ρ est de l'ordre de 50 Ω pour les tubes Stabilovolt de type 280-40 construits par la Société L. M. T. [36], [37]. Pour que $\frac{dU}{dV}$ soit très petit, il faudra donc que R soit beaucoup plus grand que 50 Ω . Mais comme le courant minimum de fonctionnement du tube est de 5 mA, on ne peut augmenter indéfiniment R , car cela entraîne la nécessité d'une tension V bien supérieure à U . Aussi ne dépasse-t-on guère 0,002 comme coefficient de régulation (quotient $\frac{dU/dV}{U/V}$) à la condition d'ailleurs que U ne débite que sur une très grande résistance. Ceci est suffisant pour assurer la tension d'écran du tube T_1 , mais très insuffisant pour constituer la source E_{g_2} , d'autant plus que, même en l'absence de variations de V , la tension u_0 relative aux tranches $B_3 - B_2$, $B_2 - B_1$, $B_1 - O$ d'un tube 280-40 subit de petites fluctuations de l'ordre de 0,1 V. Il n'en est pas de même lorsqu'on utilise la tranche $O - C$ du tube dans l'un des deux montages suivants :

1° Montage classique dit reflex (fig. 25). — On voit que les tranches $B_2 - B_1 - O$ fournissent une première tension stabilisée (qui est de l'ordre de 140 V), et que celle-ci alimente la tranche $O - C$ aux bornes de laquelle on obtient ainsi 70 V environ,

stabilisés avec un coefficient de régulation de 10^{-4} . L'expérience montre, d'autre part, que les fluctuations accidentelles de U sont inférieures à $10^{-3} \times U$, une fois la température du tube fixée.

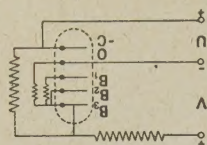


Fig. 25.

2° Montage en pont de Wheatstone (fig. 26). — Dans le schéma précédent, la régulation est limitée par le fait que la tranche O — C du tube n'est pas soumise à une tension parfaitement stable. Ceci nous a suggéré le montage de la figure 26 qui représente un pont de Wheatstone où trois branches sont constituées par les résistances R_2 , R_3 , R_4 et la quatrième branche par R_1 en série avec une partie d'un tube Stabilovolt (force contre-électromotrice de cette portion u_0 , résistance interne : comprise dans R_1). Une diagonale est alimentée par la tension V instable. L'autre diagonale comprend la

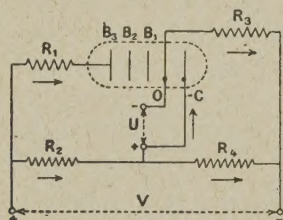


Fig. 26.

tranche O — C du Stabilovolt (force contre-électromotrice, u'_0 , résistance interne, ρ'). Si le pont est équilibré, c'est-à-dire si $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$ la tension entre A et B est indépendante des variations possibles de V . Par conséquent, la tranche O — C du Stabilovolt est alimentée par une tension parfaitement stable. Elle fonctionne donc cette fois en un point fixe de sa caractéristique quelles que soient les variations de V ; la régulation n'est donc plus limitée que par la constance de u'_0 et ρ' qui, nous venons de le dire, est excellente pour la tranche O — C du tube.

Remarque. — L'équilibre thermique de la tranche O — C d'un tube 280-40 est long à s'établir car les électrodes O et C sont chauffées par toutes les autres qui leur sont intérieures. On améliore donc beaucoup le montage précédent en utilisant, dans la diagonale U du pont, un tube séparé type 75-15 à deux électrodes seulement.

3. ALIMENTATION BASSE TENSION POUR FILAMENTS. — Elle est faite par accumulateurs. Afin de supprimer la baisse continue de leur force électromotrice au fur et à mesure de leur décharge, on peut les mettre en tampon sur une tension V (secteur continu, 110 V) avec un rhéostat R en série. Le montage est alors le même que celui de la figure 24 et la caractéristique est analogue, u_0 étant simplement cette fois la force électromotrice de l'accumulateur. Comme nous l'avons signalé plus haut, la stabilité de la différence de potentiel obtenue ne sera pas parfaite par suite de l'existence d'une résistance interne (accus et connexions) non négligeable devant celle du rhéostat R . L'expérience nous a montré que cette stabilité était insuffisante pour l'emploi d'un magnétron à chauffage direct. Aussi avons-nous adopté un montage en pont analogue à celui exposé au sujet du stabilisateur de moyenne tension.

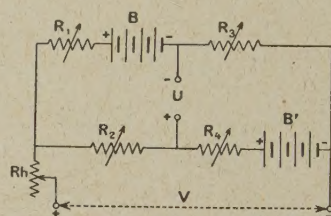


Fig. 27.

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 sont quatre rhéostats identiques de $0,5 \Omega$ constituant un pont équilibré. B et B' sont deux batteries d'accumulateurs de 8 V chacune. Le secteur 110 V continu est relié à une diagonale à travers Rh . L'autre diagonale comprend un petit rhéostat et le filament du magnétron. On choisit, par exemple, $R_2 = R_3$ et l'on ajuste R_1 et R_4 par approximations successives jusqu'à ce qu'une brusque variation de Rh ne modifie pas la différence de potentiel U ; le pont est alors équilibré et U est indépendant de V . Une fois ce résultat atteint, on règle Rh de façon que chaque batterie B et B' soit parcourue par un courant de charge égal au $1/20^e$ du courant de charge normal, de manière que les forces électromotrices des batteries se maintiennent à une valeur fixe.

Ce dispositif très efficace nous a été extrêmement utile pour les magnétrons sans cathode dont le courant de chauffage doit être maintenu constant à 0,1 pour 100 près. Il a été conservé pour les magnétrons à cathode bien que le besoin s'en fit moins sentir.

4. STABILISATION DU COURANT ANODIQUE DES MAGNÉTRONS. — Pendant le réglage des magnétrons, il peut arriver que le débit passe brusquement à une valeur anormale si le filament est mal orienté

dans le champ. De plus, l'expérience montre que les magnétrons alimentés par le stabilisateur haute tension déjà décrit n'ont pas un courant anodique constant (fluctuations de l'ordre de 1 pour 100), ce qui ne peut provenir que de variations de la résistance interne du magnétron, puisque la tension anodique est bien fixe.

Pour éviter ces inconvénients, nous mettons le magnétron en série avec l'ensemble de quatre pentodes 6 K 7 en parallèle. Leurs écrans sont portés à une tension de 75 V par un redresseur avec Stabilovolt déjà décrit; leurs filaments sont alimentés par la même source que le filament du magnétron; leurs grilles sont polarisées par une pile sèche de 4,5 V. La mesure de la résistance interne de cet ensemble a donné $\rho = 250\,000\ \Omega$ pour une tension d'écran de 75 V.

En appelant R la résistance interne du magnétron et ρ celle des pentodes, on trouve que

$$\frac{di}{i} = \frac{dR}{R} \frac{1}{1 + \frac{\rho}{R}} < 0,1 \frac{dR}{R}, \quad \text{car } R < 25\,000\ \omega.$$

Ce dispositif auxiliaire a d'ailleurs l'avantage supplémentaire d'augmenter encore le degré de stabilité de la tension anodique, car

$$\frac{dU'}{dU} = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{R}} < \frac{1}{10}$$

(U , tension à l'entrée; U' , tension à la sortie).

III. Ensemble thermostatique. — Les mesures sur des solides ont été exécutées à la température ordinaire (15 à 20° C).

Pour les mesures sur des liquides, nous avons constitué un thermostat avec un vase de 5 l rempli d'eau et placé dans une enceinte calorifugée par une épaisseur de 7 cm de poudre de liège. La température du bain d'eau peut être maintenue constante à 0,05 près, grâce à un système de résistances chauffantes mises en ou hors circuit par un relai. Ce relai est actionné sous 8 V et quelques milliampères par un régulateur à toluène suivant un procédé classique.

D'après le principe de la mesure de n et χ exposé au début, c'est l'extrémité de la ligne coaxiale qui doit être maintenue à température constante; elle devrait donc plonger dans le thermostat. Cependant, bien que nous ayons signalé que le voisinage de la ligne avec une masse métallique quelconque n'apporte aucune perturbation électrique, nous avons préféré, pour des raisons de commodité, relier indirectement la ligne au thermostat et faire circuler le liquide du thermostat jusqu'à la ligne. Ceci a d'ailleurs l'avantage d'assurer l'homogénéité de composition au liquide étudié. La pompe à

simple effet que nous avons construite dans ce but est en pyrex, sauf le piston P qui est en laiton chromé (fig. 28). Le liquide emplit le corps de

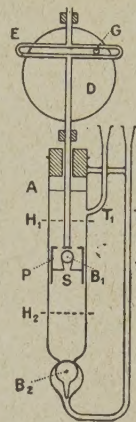


Fig. 28.

pompe jusqu'à un niveau tel que A. Le disque D actionné par un moteur très démultiplié fait mouvoir le piston par l'intermédiaire de l'ergot G qui circule dans l'étrier E. Une boule de verre B_1 sert de soupape en S dans le piston et une boule B_2 constitue une seconde soupape à la partie inférieure du corps

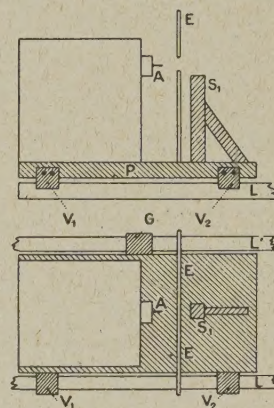


Fig. 29.

de pompe. La circulation du liquide se fait ainsi du tube T_2 vers le tube T_1 . Ces tubes sont raccordés à la ligne de mesure par des tuyaux métalliques souples étamés intérieurement et bien calorifugés. Un thermomètre à réservoir « grain d'orge » se trouve placé dans le liquide en circulation juste à l'entrée de celui-ci dans la ligne de mesure.

IV. Bâti de mesure. — La ligne coaxiale de mesure est placée entre l'oscillateur et le thermostat.

Comme sa longueur doit être variable, il faut que l'un des appareils précédents soit mobile. L'oscillateur, assez peu volumineux, a été placé sur une plate-forme P (fig. 29), portant sur l'un de ses bords deux pièces en V (V_1 et V_2) glissant sur une tige

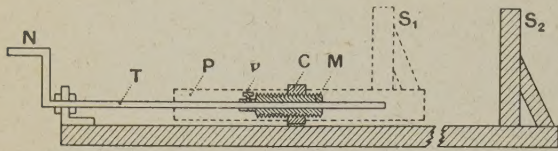


Fig. 30.

d'acier L et sur l'autre bord une pièce G plate qui glisse sur une deuxième tige L' parallèle à la précédente. Ces tiges glissières sont fixées sur une planche de chêne bien dressée. Une potence S_1 est rigidement fixée sur le chariot P; c'est elle qui maintient la tête de la ligne coaxiale dans une position de couplage fixe par rapport à l'antenne d'émission A.

L'autre partie de la ligne qui doit coulisser dans la précédente est fixée convenablement par un collier en fibre à une seconde potence S_2 elle-même solidement vissée à l'extrémité du socle en chêne, près du thermostat. Le dispositif indiqué sur la figure 30 permet des déplacements rapides ou lents du chariot P. En effet, si la vis v n'est pas bloquée, le manchon fileté M peut coulisser librement sur la tige T en entraînant P. Dans le cas contraire, on peut, en tournant la manivelle N, déplacer très lentement P.

La description de la ligne coaxiale proprement dite, fixée en S_1 et S_2 sera faite au Chapitre V. Disons seulement pour le moment qu'entre la tête de cette ligne et l'oscillateur, on intercale un écran métallique E percé d'un trou en face de l'antenne A qui excite la ligne. Cet écran a pour but de limiter l'induction de l'oscillateur à la tête de la ligne et d'éviter qu'elle ne s'étende aux parois externes de celle-ci.

(A suivre.)